Maria Brezeanu
Elena Cristurean
Ariana Antoniu
Dana Marinescu
Marius Andruh

chimia metalelor

EDITURA
ACADEMIEI
ROMÂNE

MARIA BREZEANU

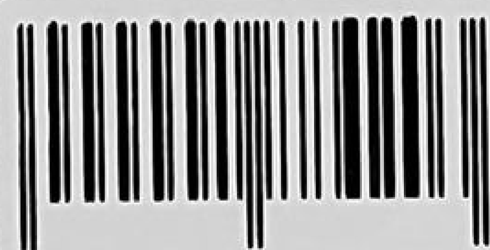
ELENA CRISTUREAN
ARIANA ANTONIU

DANA MARINESCU
MARIUS ANDRUH

CHIMIA METALELOR

Coordonator

Prof. dr. doc. MARIA BREZEANU



188420
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI ROMÂNE

București, 1990

PREFAȚĂ

În ultima perioadă chimia metalelor, în general, a metalelor tranziționale, în special, a cunoscut o dezvoltare vertiginoasă: noi compuși, noi posibilități de aplicare, noi teorii referitoare la natura legăturii au contribuit la rapida dezvoltare a acestui domeniu al chimiei.

Ideea care a stat la baza elaborării acestei lucrări este aceea că prezentarea (și în general însușirea) chimiei anorganice nu înseamnă numai a prezenta cititorilor o serie de date referitoare la compușii anorganici, ci mai mult decît atît, înseamnă a-i învăța pe aceștia să discearnă, în ciuda nmărului mare de excepții, tendințele principale care guvernează schimbările în compoziția, structura și proprietățile compușilor anorganici. Cunoașterea acestor tendințe este de natură să permită sinteza unor substanțe noi cu anumite proprietăți ca și găsirea unor domenii noi de aplicații practice ale compușilor anorganici.

În sensul celor menționate mai sus, în primele patru capitole ale lucrării, fundamentale pentru tratarea și înțelegerea chimiei compușilor pe care elementele cu caracter metalic îi formează, se face o caracterizare generală a metalelor atît din punct de vedere al proprietăților lor generale cît și al proprietăților acestor elemente funcție de configurația lor electronică (s, p, d, f) ca și a reactivității metalelor și compușilor lor.

În capitolele 5—11 sînt prezentate și discutate clasele principale de combinații ale metalelor iar ultimele capitole se referă la domenii speciale ale chimiei anorganice: combinații complexe, compuși metal-organici, chimie bioanorganică.

În această tratare se urmărește să se stabilească asemănări și diferențe ceea ce permite evidențierea tendințelor care operează de-a lungul seriilor de compuși considerați.

Printr-o astfel de tratare se urmărește să se realizeze o imagine reală și cît mai cuprinzătoare asupra chimiei metalelor, pe baza căreia cititorul să poată apela mai departe la tratări mai detaliate sau mai aprofundate oferite de alte lucrări în domeniu.

Fiecare capitol se încheie cu probleme sau aplicații referitoare la unele aspecte teoretice discutate în capitolul respectiv.

Autorii vor aprecia orice sugestie menită să contribuie la îmbunătățirea materialului cuprins în lucrare și la remedierea unor lipsuri inerente unei astfel de lucrări.

AUTORII

CUPRINS

CAPITOLUL 1

CARACTERIZAREA GENERALĂ A METALELOR

Prima şi cea mai simplă clasificare a elementelor chimice s-a făcut pe baza proprietăţilor lor generale în metale şi nemetale. Foarte curînd însă o astfel de clasificare s-a dovedit total nesatisfăcătoare, în primul rînd datorită faptului că nu toţi reprezentanţii celor două grupe de elemente au proprietăţi bine conturate, caracteristice metalelor sau nemetalelor. În realitate, se constată o trecere treptată de la un tip de elemente la celălalt. O dovadă directă în acest sens este existenţa elementelor cunoscute sub denumirea de „semimetale".

În al doilea rînd, unele elemente pot exista atît sub forma de modificaţii cu caracter metalic cît şi sub formă de modificaţii cu caracter de nemetal. Astfel, elementul staniu există sub forma a două modificaţii, dintre care modificaţia obişnuită, cunoscută sub denumirea de staniu alb, prezintă toate proprietăţile caracteristice metalelor, în timp ce modificaţia cunoscută sub denumirea de staniu cenuşiu prezintă toate proprietăţile unui nemetal.

Prin pulverizare catodică se pot realiza straturi subţiri de diverse metale (Zn, Fe, Ni, Pt etc.) care prezintă proprietăţi caracteristice nemetalelor. Pe de altă parte, supuse la presiuni foarte mari, unele nemetale pot fi aduse sub forma unor modificaţii cu caracteristici metalice. Astfel, de exemplu, la o presiune de circa 35.000 atmosfere fosforul alb trece în fosfor negru, modificaţie caracterizată printr-o conductibilitate electrică mare, care descreşte cu temperatura. Se ajunge astfel la concluzia că în condiţii adecvate majoritatea elementelor chimice ar putea exista într-o modificaţie metalică.

1.1. PROPRIETĂŢI FIZICE GENERALE ALE METALELOR

În stare solidă elementele cu caracter metalic, care reprezintă circa 80% din elementele chimice, se caracterizează printr-un ansamblu de proprietăţi prin care acestea se deosebesc de toate celelalte substanţe simple (nemetale) sau substanţe compuse.

Din acest ansamblu de proprietăţi cele mai reprezentative ar fi:

— tendinţa de a forma reţele cristaline compacte, caracterizate prin numere de coordinaţie mari (12, respectiv 8);

— proprietăţi optice deosebite (opacitate, luciu metalic);

— conductibilitate termică şi electrică excepţional de mari;

— proprietăţi mecanice speciale;

— insolubilitatea în dizolvanţi comuni (se dizolvă numai în alte metale cu formare de aliaje).

Unele dintre aceste proprietăți se mențin și în stare lichidă (de exemplu luciul metalic, conductibilitatea electrică și termică), în stare gazoasă însă acestea dispar. Vaporii metalelor sînt transparenți și nu conduc curentul electric. Altfel spus, proprietățile metalice sînt caracteristice stărilor solidă și lichidă ale acestor elemente, ceea ce poate fi interpretat ca indicînd existența unor legături puternice între atomii metalelor în stările de agregare menționate.

Proprietățile caracteristice metalelor variază în limite relativ mari de la un metal la altul. În acest sens se poate spune că unele elemente sînt mai „metalice'' din unele puncte de vedere, mai puțin din altele. Astfel, unele metale se disting prin conductibilitate electrică excepțional de mare (Ag, Cu etc.); altele sînt maleabile și ductile, dar au rezistență mecanică scăzută (Na, K). Elemente ca fierul, cromul, manganul nu sînt conductori electrici și termici așa de buni ca argintul, dar se caracterizează printr-o duritate, densitate și rezistență mai mari.

Acest lucru conduce la ideea menționată mai sus, și anume caracterul metalic nu poate fi determinat de o singură proprietate ci de ansamblul acestor proprietăți.

În cele ce urmează, vor fi trecute succint în revistă principalele proprietăți specifice elementelor cu caracter metalic insistîndu-se asupra acelor aspecte, care reprezintă baza experimentală în elaborarea unei teorii a stării metalice.

După cum s-a menționat deja, una din proprietățile caracteristice elementelor cu caracter metalic este tendința lor mare de a forma rețele cristaline. În aceste rețele, metalele adoptă structuri care corespund celor mai compacte aranjări a unor sfere de aceleași dimensiuni. Datele referitoare la structura cristalină a metalelor conduc la concluzia că marea majoritate a acestora prezintă una din următoarele tipuri de rețele cristaline: cubică compactă, hexagonal compactă, caracterizate prin numere de coordinație 12, mai rar cubică centrată intern, caracterizată prin numărul de coordinație 8 (fig. 1.1). Rețele metalice prezentînd o simetrie mai scăzută se întîlnesc rar (In, Sn-alb, Hg, Sb, Bi).

În structura cubică compactă fiecare atom are 12 vecini echidistanți, la o distanță de $a/\sqrt{2}$, adică $0{,}707a$, unde a este lungimea muchiei cubului. Cea de a doua vecinătate a unui atom dat este alcătuită de 6 atomi situați mai departe — la distanța a, de aceea numărul de coordinație al unei astfel de structuri este considerat 12.

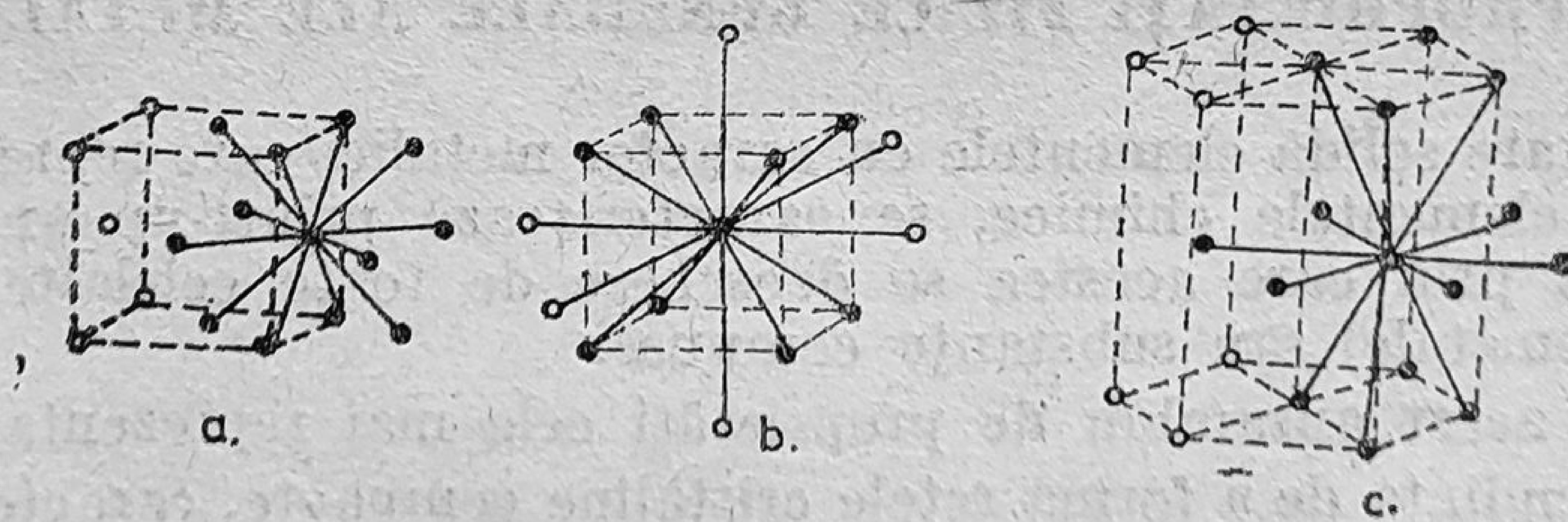


Figura 1.1. — Rețele metalice: a) cubică cu fețe centrate; b) cubică centrată intern: c) hexagonal compactă.

Structura cubică centrată este mai puțin compactă. Primii 8 atomi, care se găsesc în imediata vecinătate a unui atom dat sînt situați la o distanță $(1/2)\,a\sqrt{3}$, adică $0{,}866a$, iar următorii 6 — a doua vecinătate — la o distanță a de atomul dat, adică relativ aproape de primii 8. Datorită

acestui fapt, deși numărul de coordinație al unei astfel de structuri este considerat în mod obișnuit ca fiind egal cu 8, uneori este luat ca $8 + 6$.

Într-o structură hexagonal compactă atomii sînt aranjați în straturi hexagonale astfel încît fiecare atom are 6 vecini echidistanți, în același plan și alți 6 de asemenea echidistanți, 3 în stratul de deasupra, și 3 în stratul de dedesubt. Numărul de coordinație caracteristic unei astfel de rețele cristaline este prin urmare 12.

Spre deosebire de metale, semimetalele și nemetalele cristalizează în rețele caracterizate prin numere de coordinație mici, care cu foarte puține excepții (bor, azot, oxigen) pot fi apreciate pe baza relației : numărul de coordinație $= 8 - n$, în care n este numărul grupei din care face parte elementul. Pentru aceste elemente numărul atomilor care se găsesc în imediata vecinătate a unui atom dat în rețeaua cristalină este determinat de covalența acestuia. Altfel spus regula $(8 - n)$ poate fi interpretată în sensul că, prin formarea a $(8 - n)$ legături covalente simple, elementele respective realizează o configurație de octet.

Dintre metalele care prezintă o structură cubică centrată intern trebuie menționate în primul rînd metalele de tip *s* (metalele alcaline) ca și metalele : Ba, Pb, β-Ti, β-Zr, β-Hf, V, Nb, Ta, α-Cr, α-Mo, α-W, α-Fe, U. Elementele Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Ac, Th, Cr ca și modificațiile α-Ca, α-Sr, β-Sc, β-La, β-Fe, β-Co, β-Ni cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate. Un număr mare de metale printre care : Be, Mg, β-Ca, β-Sr, Tl, α-Sc, Y, α-La, α-Ti, α-Zr, α-Hf, β-Cr, β-Mo, Tc, Re, α-Co, α-Ni, Ru, Os, Zn, Ca cristalizează într-o rețea hexagonal compactă.

Unele metale prezintă fenomenul de alotropie determinat în general de energii de rețea asemănătoare pentru diferitele modificații. Această proprietate este mult mai frecventă la elementele tranziționale de tip *d* și *f* (și în special la elementele *5f*) decît la elementele de tip *s* și *p*. De exemplu, pentru mangan se cunosc 4, pentru fier 3, iar pentru plutoniu 6 modificații polimorfe. Acest lucru este atribuit asemănării din punct de vedere energetic a stărilor $(n - 1)d$, ns și np pentru metalele tranziționale de tip *d*, respectiv a stărilor $5f$, $6d$ și $7s$ pentru metalele tranziționale *5f*. Diferitele modificații polimorfe ale unui metal se găsesc între ele într-un raport de enantiotropie.

În ceea ce privește stabilitatea diferitelor modificații pe care le prezintă un element dat funcție de temperatură se pot face cîteva aprecieri cu caracter general.

Datorită creșterii agitației termice cu temperatura ar fi de așteptat ca la temperaturi înalte să fie preferată structura cubică centrată intern, mai puțin compactă. O confirmare în acest sens este comportarea unor metale ca : titan, zirconiu, staniu, lantan și hafniu. Astfel, modificația cu structură hexagonală a titanului este stabilă la temperaturi inferioare lui 880°C, în timp ce modificația cubică centrată intern este stabilă deasupra acestei temperaturi. De asemenea, modificația hexagonală a zirconiului, stabilă la temperaturi joase trece într-o modificație cubică centrată intern deasupra temperaturii de 865°C. Molibdenul însă nu ascultă de această regulă în sensul că modificația hexagonală mult mai compactă este favorizată de temperaturi înalte.

Pentru alte metale modificarea temperaturii determină o tranziție de la un aranjament compact la altul.

Fierul prezintă una dintre cele mai interesante tranziții : modificația cubică centrată intern este stabilă la temperaturi inferioare lui 960°C

și deasupra temperaturii de 1401°C, în timp ce în intervalul dintre aceste temperaturi este stabilă modificația compactă, cubică cu fețe centrate.

După cum s-a menționat deja unele metale (indiu, staniu, stibiu și bismut) prezintă rețele cristaline diferite de rețelele compacte caracteristice majorității metalelor. Comportarea acestor elemente, care în sistemul periodic sînt situate în regiunea de limită între metale și nemetale, ar putea fi atribuită foarte probabil unei legături covalente, care se suprapune legăturii metalice în rețeaua cristalină. Acest lucru poate determina anumite caracteristici direcționale ale legăturii diferite de acelea impuse de împachetarea cea mai compactă.

Unele proprietăți fizice caracteristice metalelor, cum sînt căldura de topire, respectiv punctele de topire, duritatea, densitatea, etc., indică prezența în rețelele cristaline ale acestor elemente a unor legături foarte puternice între atomi. Datorită acestui fapt din examinarea proprietăților menționate mai sus se pot obține informații deosebit de utile privind natura și în special variația forțelor care determină coeziunea rețelelor cristaline ale metalelor.

Din analiza punctelor de topire ale elementelor cu caracter metalic se desprind următoarele tendințe generale:

— punctele de topire ale metalelor sînt mult mai ridicate decît acelea ale nemetalelor;

— metalele din grupele A din sistemul periodic sînt mult mai ușor fuzibile decît cele din grupele B. Cu excepția mercurului (p.t. — 38,48°C), cele mai scăzute puncte de topire se întîlnesc la metalele alcaline (sub 100°C), iar cele mai ridicate la elementele din grupa VI B;

— de-a lungul seriilor de metale tranziționale punctele de topire cresc cu numărul atomic Z pînă la elementele din grupa VI B, după care scad mai mult sau mai puțin regulat după cum indică și diagrama din figura 1.2, care prezintă variația punctelor de topire ale metalelor tranziționale de tip d funcție de Z;

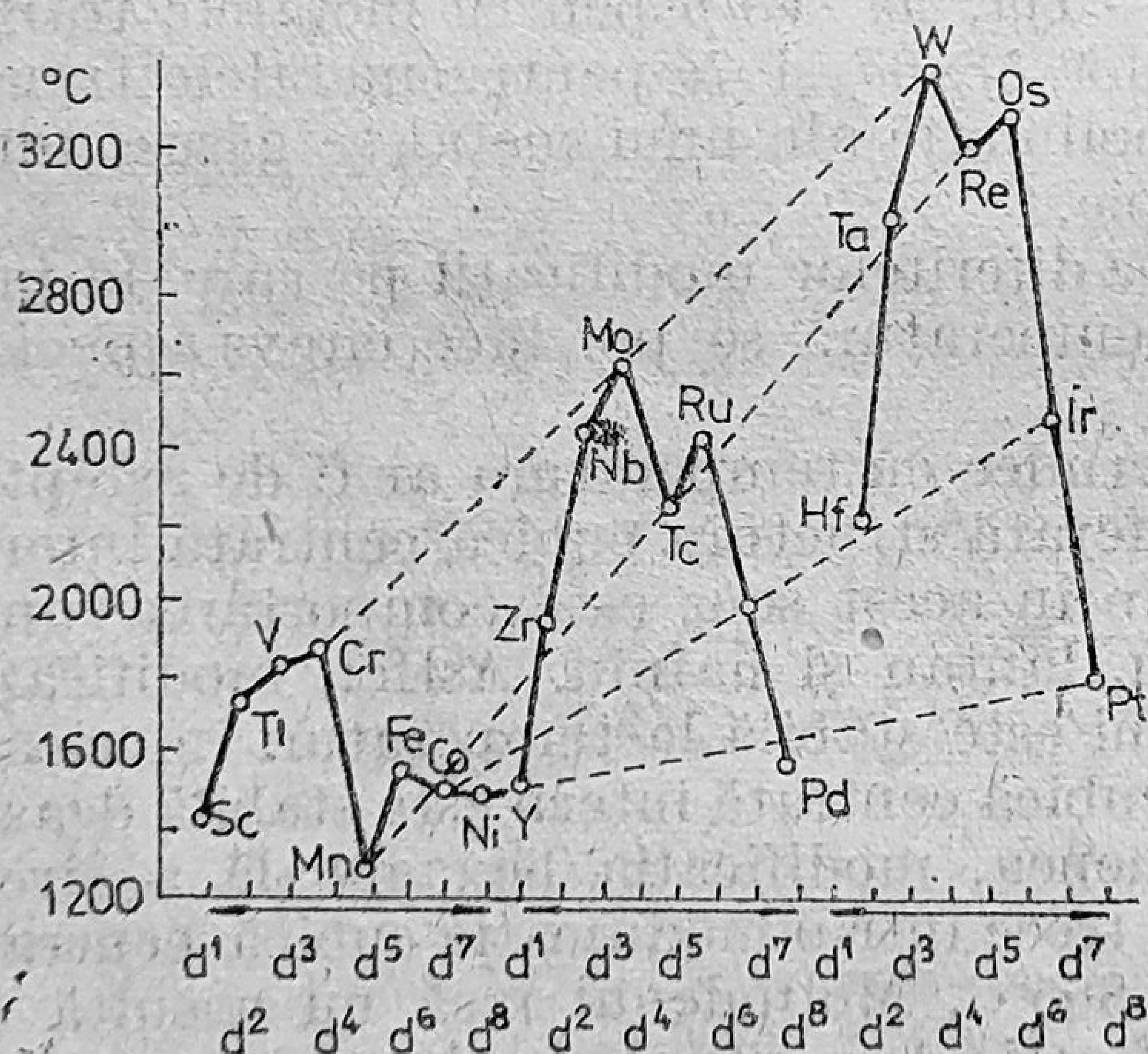


Figura 1.2. — Variația punctelor de topire ale elementelor tranziționale de tip d cu numărul atomic Z.

— pentru metalele tranziționale punctele de topire cresc în grupă cu n, în timp ce pentru elementele de tip s, respectiv p (pentru care aceste mărimi sînt comparabile) punctele de topire scad în același sens. În consecință, elementul caracterizat prin cel mai înalt punct de topire este wolframul (3410°C).

După cum se va arăta și în cele ce urmează, variația observată în punctele de topire ale elementelor cu caracter metalic, poate fi atribuită numărului diferit de electroni prin care elementul respectiv participă la formarea legăturilor metalice în rețeaua cristalină (variația în perioadă), respectiv disponibilității electronilor de a participa la legătura metalică (variația în grupă).

Temperaturile de topire și de vaporizare ale elementelor cu caracter metalic prezintă în general aceleași tendințe ca și punctele de topire ale acestora.

Din examinarea valorilor obținute pentru aceste constante se desprind cîteva concluzii deosebit de interesante din punctul de vedere considerat, și anume :

— pentru toate elementele, căldura de vaporizare este mult mai mare decît căldura de topire, ceea ce poate fi interpretat ca indicînd faptul că între starea lichidă și starea de vapori a elementelor există o diferență mult mai mare din punct de vedere energetic decît între stările lichidă și solidă ;

— căldura de vaporizare respectiv căldura de topire au valori mai mari pentru metalele tranziționale decît pentru metalele de tip s și p, maximele fiind atinse la elementele din grupele V B și VI B. Acest lucru indică forțe de coeziune mai puternice în rețelele cristaline ale metalelor tranziționale față de acelea ale metalelor din grupele A ;

— pentru elementele din grupa I B, căldurile de vaporizare și topire au valori mult mai mari decît pentru elementele din grupa II B astfel încît în ciuda unei configurații d^{10} primele elemente pot fi considerate, din acest punct de vedere, metale tranziționale, în timp ce ultimele nu.

Energia relativ mică necesară trecerii unui metal din stare solidă în stare lichidă este justificată de faptul că în această transformare sînt distruse un număr relativ mic de legături. Pe de altă parte, energia mult mai mare necesară trecerii din stare lichidă în stare de vapori ar putea fi justificată de faptul că această transformare impune distrugerea marii majorități a legăturilor pentru a permite trecerea metalului în stare atomică sau, cel puțin, sub formă de agregate mici în stare de vapori. Acest lucru este echivalent cu a spune că în stare lichidă sînt prezente încă legături metalice și în consecință starea lichidă este mult mai asemănătoare stării solide decît stării de vapori.

O altă proprietate fizică a elementelor care poate procura informații în același sens este densitatea.

Spre deosebire de nemetale, a căror densitate variază în limite mici, densitatea elementelor cu caracter metalic variază în limite relativ mari : de la 0,53 $g \cdot cm^{-3}$ pentru litiu (cel mai ușor element) la 22,6 $g \cdot cm^{-3}$ pentru osmiu (la 20°C). Pentru un număr mare de metale densitatea are valori cuprinse între 6 și 9.

Din examinarea diagramei din figura 1.3, care reprezintă variația densității elementelor funcție de Z, se desprind cîteva tendințe generale dintre care pot fi menționate următoarele :

— elementele cu caracter metalic și în special metalele grele prezintă densități mai mari decît toate celelalte substanțe ;

— metalele tranziționale se caracterizează prin densități mult mai mari decît metalele de tip s respectiv p ;

— densitatea metalelor crește în perioadă cu Z;
— densitatea crește, de asemenea, în grupă cu n, pentru metalele tranziționale creșterea fiind considerabil mai mare decît pentru metalele de tip s respectiv p.

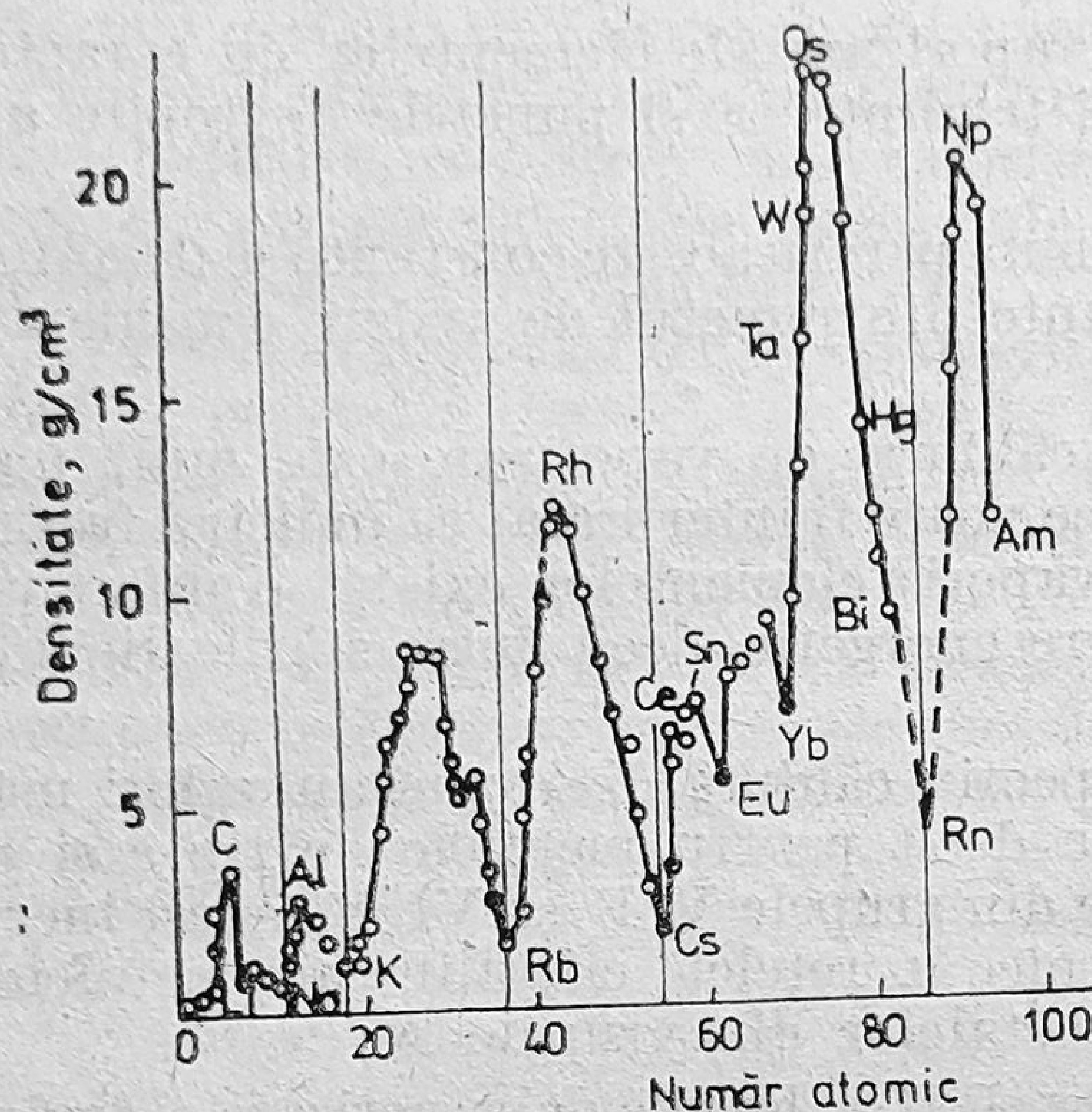


Figura 1.3. — Variația densității cu numărul atomic Z.

Tendințele observate în variația densității metalelor pot fi explicate în modul următor: densitatea relativ mare pe care elementele cu caracter metalic o prezintă, comparativ cu alte substanțe, este în mare măsură o consecință a modului de împachetare a atomilor lor în rețeaua cristalină, în sensul că o împachetare compactă conduce la densități mari. Rețeaua cubică centrată intern, mai puțin compactă, este mai puțin densă decît structurile compacte, hexagonală sau cubică cu fețe centrate.

Densitățile mici ale metalelor alcaline (cele mai mici pentru elementele cu caracter metalic) pot fi atribuite nu numai volumului relativ mare al atomilor acestora ci și faptului că aceste metale cristalizează într-o rețea mai puțin compactă, anume cubică centrată intern.

Creșterea observată în densitatea metalelor de-a lungul unei perioade poate fi corelată cu descreșterea în același sens a razei atomice cuplată cu creșterea masei.

Creșterea densității în grupă cu n, în general și în special pentru metalele tranziționale, este determinată de o creștere destul de mare în masă în același sens, cuplată cu o creștere relativ mică sau, în unele cazuri, nici o variație în volumul atomic.

Diferențele observate în densitățile metalelor tranziționale și metalelor de tip s, respectiv p, sînt provocate în mare măsură de distanțe interatomice mult mai mici pentru metalele din grupele B, determinate la rîndul lor de contracția la care sînt supuse aceste elemente (vezi „Metale tranziționale” paragr. 33).

După densitățile lor, metalele au fost împărțite în două categorii, și anume: metale ușoare pentru care densitatea are valori mai mici decît 5 și metale grele cu valori mai mari decît 5 pentru această mărime.

Una dintre cele mai importante proprietăţi a metalelor este conductibilitatea lor electrică foarte mare. Din acest punct de vedere metalele se deosebesc de electroliţi prin următoarele :

— valoarea conductivităţii electrice a metalelor este incomparabil mai mare decît aceea a electroliţilor (cu un factor de circa 10^6);

— coeficientul de temperatură al conductivităţii electrice este negativ pentru metale; conductivitatea scade cu creşterea temperaturii, putînd să atingă valori foarte mari la temperaturi scăzute. La temperaturi apropiate de zero absolut, majoritatea metalelor prezintă fenomenul de supraconductibilitate, adică nu mai opun nici o rezistenţă la trecerea curentului electric. Conductibilitatea electrică a electroliţilor creşte cu temperatura deoarece în acelaşi sens creşte mobilitatea ionilor;

— mecanismul însuşi al transportului curentului este diferit : transportul curentului prin metale are loc fără migrare de materie prin intermediul electronilor, în timp ce la electroliţi curentul este un transport de ioni care, sub influenţa cîmpului, migrează spre electrozi unde îşi anulează sarcinile electrice suferind o serie de transformări.

Aceste particularităţi conduc la concluzia că proprietatea metalelor de a conduce curentul electric este incompatibilă cu existenţa unor legături ionice sau covalente care apar în general în substanţele chimice.

Wiedemann şi Frantz (1853) au stabilit în mod experimental că, la o temperatură dată, raportul între conductivitatea electrică şi termică are aceeaşi valoare pentru toate metalele — legea Wiedemann-Frantz. Acest lucru poate fi interpretat ca indicînd faptul că ambele proprietăţi, conductivitatea electrică şi termică, au aceeaşi origine.

După cum s-a menţionat deja, metalele se caracterizează prin proprietăţi optice deosebite. Astfel, metalele sînt practic total opace, nu permit trecerea luminii nici chiar prin foiţe foarte subţiri. O consecinţă a opacităţii totale a metalelor este şi luciul metalic atribuit proprietăţii lor de a reflecta puternic lumina. Această proprietate este, în general, caracteristică metalelor în stare compactă, cu excepţia magneziului şi aluminiului, care îşi păstrează luciul şi în stare de pulbere. Datorită faptului că marea majoritate a metalelor în stare compactă reflectă aproape în întregime toate radiaţiile din domeniul vizibil, acestea sînt albe argintii sau albe cenuşii. Cuprul şi aurul apar colorate, primul roşu-arămiu, iar al doilea galben, comportare atribuită proprietăţii acestor elemente de a prezenta o absorbţie selectivă. Cuprul absoarbe lumina verde, iar aurul lumina albastră mai puternic decît celelalte radiaţii, apărînd astfel colorate în culoarea complementară a radiaţiei absorbite.

În stare fin divizată majoritatea metalelor sînt de culoare neagră sau cenuşiu închisă. Cuprul şi aurul îşi menţin culoarea caracteristică şi în această stare.

Elementele cu caracter metalic se caracterizează, de asemenea, prin proprietăţi mecanice speciale. Astfel unele metale prezintă o mare rezistenţă la solicitări mecanice ca tracţiune, compresiune, îndoire etc. Sub acţiunea unor forţe exterioare, metalele pot fi deformate, şi anume transformate în foi, trase în sîrme; metalele sînt maleabile şi ductile. Datorită proprietăţilor lor mecanice speciale metalele reprezintă materiale de o mare importanţă tehnică.

1.2. TEORIA STĂRII METALICE

1.2.1. ISTORIC

În subcapitolul anterior au fost prezentate o serie de fapte experimentale referitoare la proprietăţile fizice generale ale metalelor, fapte care ar putea reprezenta baza experimentală în elaborarea unei teorii a stării metalice şi care, în acelaşi timp, să poată fi fundamentate în limitele teoriei elaborate.

Teoria legăturii metalice a cunoscut, de la început, o abordare diferită faţă de teoria clasică a legăturii chimice, fără ca aceasta să excludă tendinţe de apropiere între teoriile respective.

Dificultatea iniţială de includere a stării metalice în teoria generală a legăturii chimice a fost determinată, în special, de proprietăţile chimice şi, mai ales, fizice ale metalelor.

Evoluţia ulterioară a cunoştinţelor referitoare la natura legăturii chimice a permis abordarea bilaterală a problematicii extrem de complexe a stării solide : studiul stării metalice în limbajul teoriei orbitalilor moleculari sau al metodei legăturii de valenţă, dar şi al proprietăţilor corpurilor solide lipsite de caracter metalic în termenii teoriei benzilor de energie. În acest context, tratarea legăturii metalice devine pentru chimist nu numai accesibilă, dar şi deosebit de utilă şi apropiată de specificul activităţii sale.

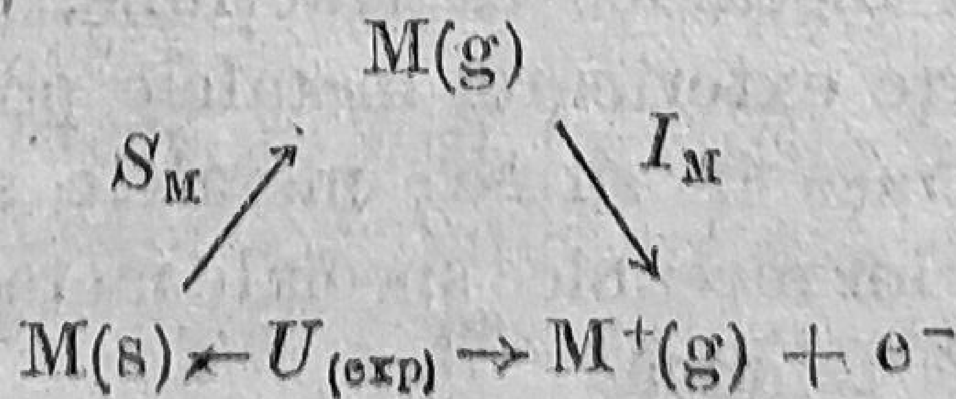
O serie de date experimentale referitoare la proprietăţile fizice ale metalelor, în general, şi la proprietatea lor de a conduce curentul electric, în special, au respins, de la bun început, existenţa în reţelele cristaline ale metalelor a unor legături de natura celor care apar în compuşii chimici. Aceste proprietăţi sînt incompatibile cu existenţa unei legături ionice în cristalele metalice, formate dintr-un singur tip de atomi; de asemenea, forţele care asigură coeziunea reţelelor cristaline ale metalelor sînt mult prea puternice (v. punctele de topire, duritatea etc.) pentru a putea fi atribuite unor legături de tip Van der Waals. Pe de altă parte, numerele de coordinare mari — 8 sau 12 — ale atomilor într-o reţea metalică nu sînt compatibile cu realizarea unor legături covalente normale.

Cu toate acestea, pentru descrierea stării metalice a fost aplicat şi un model ionic (Haber, 1919; Thomson, 1923) pe baza căruia s-a calculat energia de reţea pentru unele metale. În limitele acestui model, se presupune că reţeaua metalică derivă dintr-o reţea ionică prin înlocuirea anionilor cu electroni; în aceste condiţii, de exemplu pentru metalele monovalente, energia de reţea, U, se calculează aplicînd o variantă a relaţiei Born-Landé :

$$U = \frac{Ne^2A}{r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \tag{1.1}$$

unde : r_0 reprezintă raza atomului, N — numărul lui Avogadro, A — constanta lui Madelung; pentru coeficientul de repulsie, m, pe baza datelor de compresibilitate, s-a găsit valoarea $m = 3$.

Valorile experimentale au fost obţinute din ciclul :



pe baza relației

$$U_{(exp)} = S_M + I_M$$

unde S_M reprezintă energia de sublimare a metalului iar I_M primul potențial de ionizare al atomului M, în stare gazoasă. În tabelul 1.1 sînt cuprinse valorile U (calculate și experimentale) pentru o serie de metale monovalente.

Ținînd seama de caracterul aproximativ al modelului ionic, concordanța datelor teoretice cu cele experimentale poate fi apreciată totuși ca satisfăcătoare pentru elementele litiu, sodiu și potasiu.

Tabelul 1.1. Energia de rețea pentru metale din grupele I A și I B (kcal/mol)

M	S_M	I_M	$U_{(exp)}$	$U_{(calc)}$
Li	38,3	123,8	162,1	175
Na	28,0	118,0	146,0	143
K	21,7	99,6	121,3	113
Cu	82	176,9	259	211
Ag	69	173,7	243	187
Au	91	212,8	304	187,5

Un astfel de model nu aborda însă principalele caracteristici ale stării metalice, respectiv conductibilitatea electrică și termică, proprietăți ce sugerau o extraordinară mobilitate a electronilor în rețeaua metalică.

Prima tratare teoretică unitară a legăturii metalice (teoria Drude-Lorentz) reprezenta metalul ca un ansamblu regulat de sarcini pozitive (ioni) plasate într-un nor electronic alcătuit din electronii de valență ai metalului respectiv. Teoria Drude-Lorentz, sau teoria electronilor liberi, se bazează pe următoarele premise:

— gazul electronic este considerat un gaz perfect monoatomic;

— mișcarea electronilor este supusă legilor statisticii clasice Maxwell-Boltzmann. Pe această premisă s-a sprijinit tratarea cantitativă a teoriei;

— sub acțiunea unui cîmp electric electronii se deplasează urmînd legile fundamentale ale electrodinamicii clasice.

În cadrul acestei teorii s-au putut explica sub aspect calitativ conductibilitatea electrică și termică a metalelor, efectul fotoelectric, efectul Richardsohn (emisia de electroni de către metale în stare de incandescență). Din punct de vedere cantitativ, teoria electronilor liberi a permis deducerea proporționalității observate de Widemann și Frantz între conductivitatea electrică și termică a metalelor, ceea ce, de altfel, a reprezentat singurul succes al teoriei. În limitele acestei teorii, au rămas neexplicate proprietăți fundamentale ale solidelor, cum ar fi existența unor rețele cristaline care prezintă comportare de conductori, semiconductori sau izolatori; de asemenea, explicarea căldurii specifice a metalelor sau a proprietăților lor magnetice intră în evidentă contradicție cu faptele experimentale.

1.2.2. TEORIA BENZILOR DE ENERGIE

Dificultățile întîmpinate de teoria Drude-Lorentz în explicarea proprietăților fundamentale ale metalelor au putut fi depășite prin aplicarea mecanicii ondulatorii, respectiv prin descrierea mișcării electronilor în termenii statisticii Fermi-Dirac. Diferența fundamentală dintre statistica clasică, Maxwell-Boltzmann, și cea cuantică, Fermi-Dirac, constă în aceea că, din punctul de vedere al celei din urmă, pe fiecare nivel energetic

pot exista maximum doi electroni cu spin opus (principiul de excluziune al lui Pauli) în timp ce în teoria clasică nu există o limitare a numărului de electroni din fiecare nivel. De altfel, toate legile mecanicii cuantice, valabile pentru atomii izolaţi, îşi păstrează importanţa şi în cazul solidelor.

Din punctul de vedere al chimistului, abordarea cea mai intuitivă a stării metalice este corelată cu imaginea unei *delocalizări extreme* a electronilor pe întreg cristalul metalic, imagine furnizată de metoda orbitalilor moleculari, în condiţiile asimilării cristalului respectiv cu o moleculă gigant.

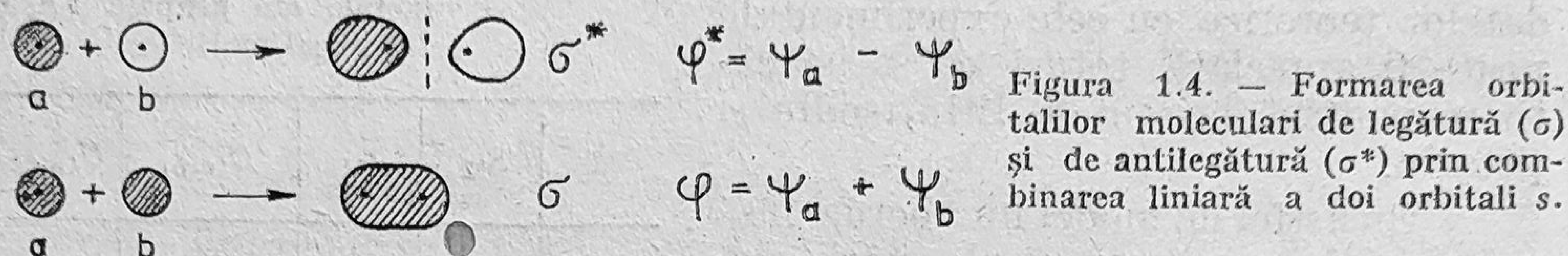


Figura 1.4. — Formarea orbitalilor moleculari de legătură (σ) şi de antilegătură (σ^*) prin combinarea liniară a doi orbitali *s*.

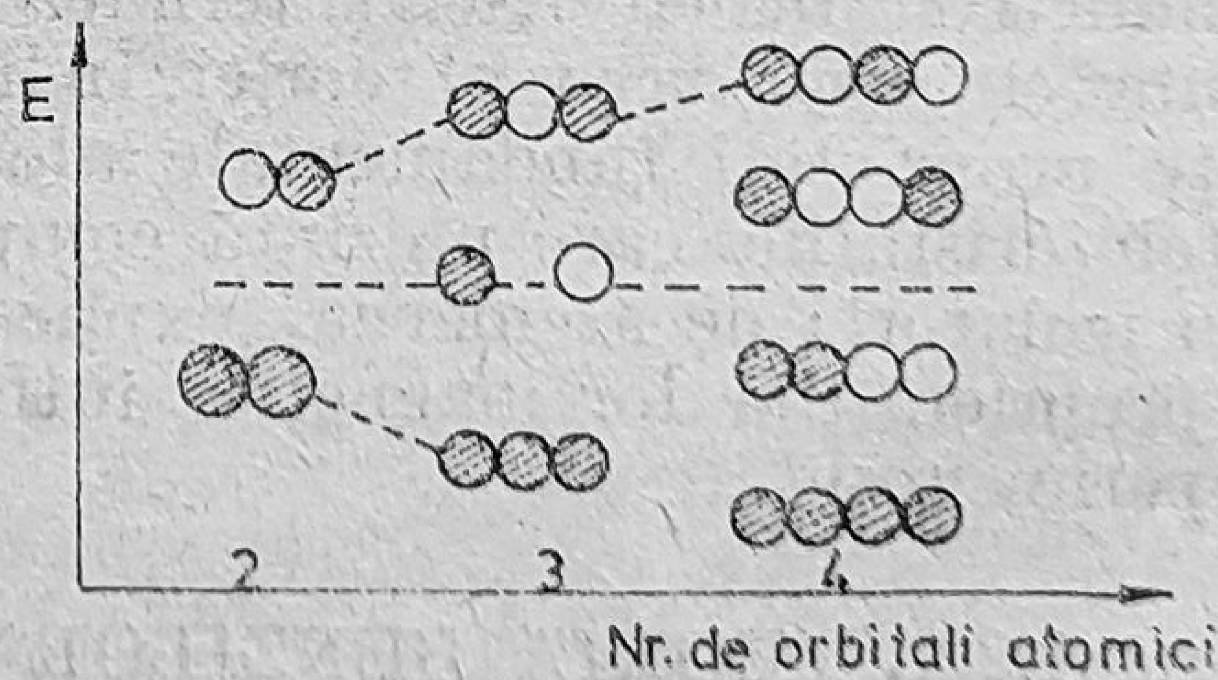
Modul de formare al orbitalilor moleculari prin combinarea orbitalilor atomici este bine cunoscut : din 2 orbitali atomici (ψ_a şi ψ_b) rezultă doi orbitali moleculari, φ şi φ^*, unul de legătură, celălalt de antilegătură (fig. 1.4; s-au haşurat orbitalii ce apar cu semnul + în combinarea liniară).

Cu cît acoperirea orbitalilor atomici este mai mare, cu atît separarea energetică dintre orbitalul de legătură şi cel de antilegătură este mai mare.

În cazul a *N* atomi de acelaşi tip, cum este cazul unui cristal de litiu de exemplu, din *N* orbitali 2*s*, care conţin electronul de valenţă, vor rezulta *N* orbitali moleculari extinşi pe întreg cristalul şi avînd energii extrem de apropiate. Avînd în vedere că numărul de atomi dintr-un cristal metalic este extrem de mare ($N \sim 10^{20}$) este uşor de înţeles că nivelele energetice rezultate, cu energii foarte apropiate, vor constitui o bandă de energie.

În figura 1.5 este reprezentată schema formării orbitalilor moleculari pentru cazul a 2, 3 şi 4 atomi care utilizează orbitali de tip *s* iar în figura 1.6 este reluată schema respectivă pentru un număr foarte mare de atomi dispuşi în lanţ. Pornind de la aceste imagini, se poate înţelege formarea orbitalilor moleculari extinşi pe întreaga reţea metalică :

Figura 1.5. — Schema formării orbitalilor moleculari din 2, 3, 4 orbitali atomici de tip *s*.



de exemplu în cazul litiului, care are o structură cubică centrată intern, orbitalul 2*s* al fiecărui atom metalic se acoperă cu orbitalii similari ai celor opt atomi vecini ş.a.m.d. Din cei *N* orbitali 2*s* vor rezulta *N* nivele contopite într-o bandă de energie. Diferenţa de energie dintre două nivele vecine care aparţin unei benzi este foarte mică, şi anume de ordinul a 10^{-23} eV.

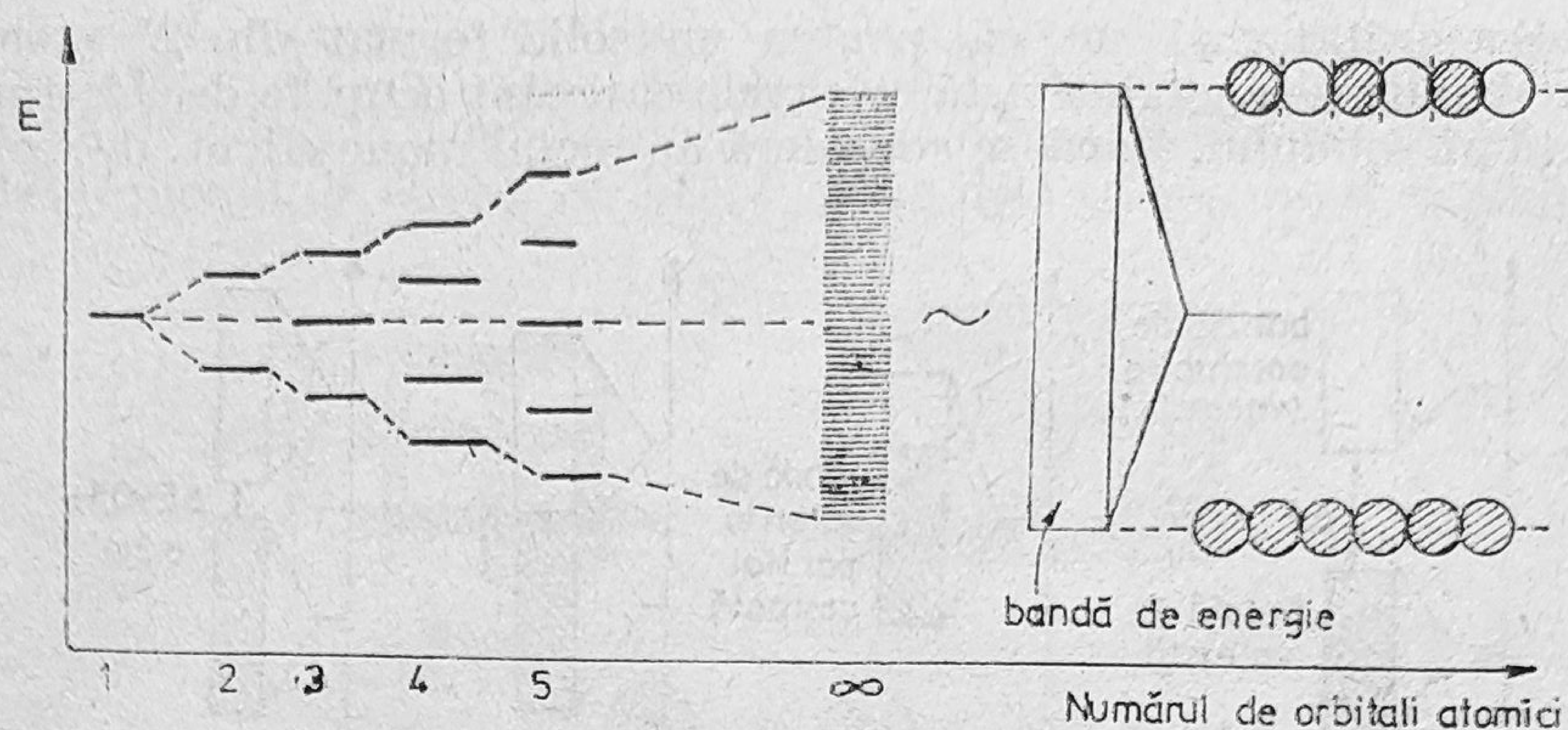


Figura 1.6. — Schema formării unor benzi de energie pentru un lanț de N atomi care utilizează orbitali de tip s.

Nivelele energetice ale acestor benzi, numite benzi permise, sînt ocupate cu electroni care aparțin în egală măsură întregului sistem, respectînd principiul de excluziune al lui Pauli. Benzile de energie relativ largi pentru electronii exteriori se îngustează progresiv pentru electronii interiori, după cum se indică și în figura 1.7.

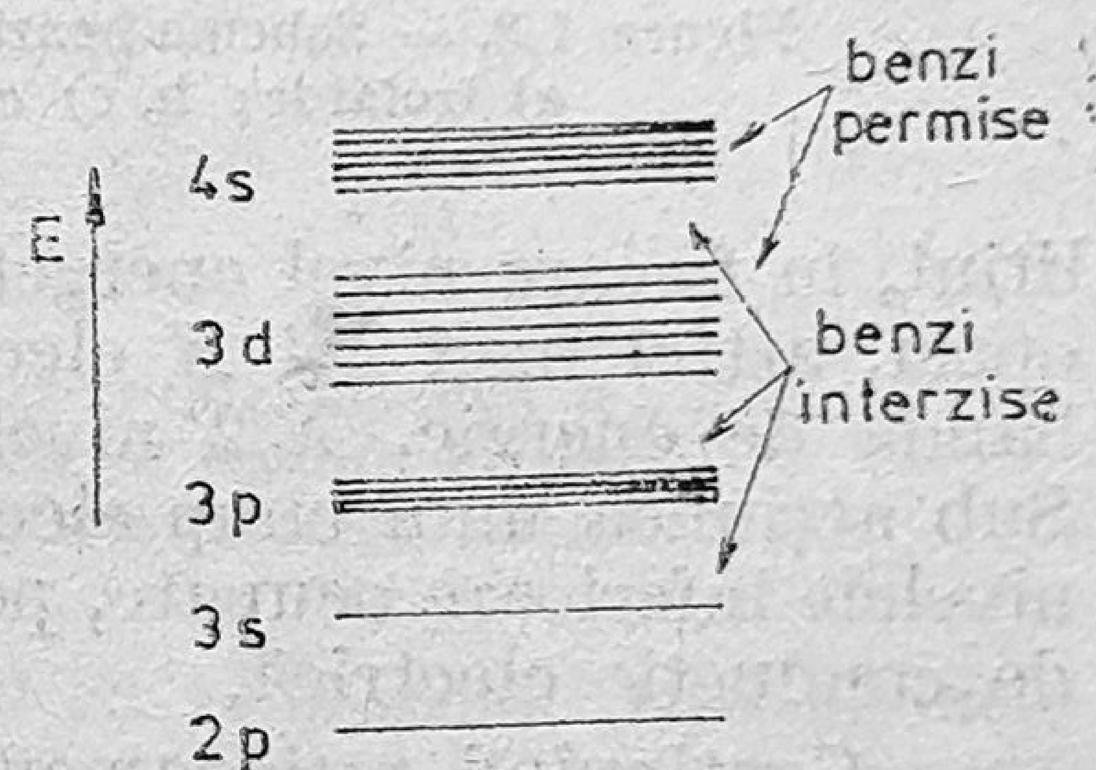


Figura 1.7. — Benzi de energie permise și interzise într-un cristal metalic.

Benzile de energie nu se întrepătrund, în general, ci sînt separate prin intervale denumite benzi interzise a căror lărgime crește pentru electronii interiori. Cele de mai sus sugerează faptul că cei mai implicați în formarea benzilor de energie sînt electronii de valență.

Lărgimea benzilor de energie permise și interzise este caracteristică fiecărui tip de cristal, putînd fi modificată printr-o variație a parametrilor fizici ai acestuia, cum ar fi, de exemplu, distanțele interatomice.

Pornind de la existența benzilor de energie, permise și interzise, și de la posibilitatea de ocupare (totală sau parțială) a acestora cu electroni, se poate face o primă clasificare a solidelor, din punct de vedere electric, în conductori și izolatori. Nivelele de energie vacante dintr-o bandă permisă sînt disponibile pentru transportul electronilor de valență prin cristal. Pentru un izolator este caracteristic faptul că benzile sînt complet ocupate cu electroni (benzi de valență) și separate printr-o distanță energetică mare de următoarele benzi vacante (benzi de conducție). Coeziunea rețelei cristaline a metalului este determinată de electronii care ocupă banda de valență.

În funcție de natura atomilor și de natura cristalului, cele două benzi — de valență și de conducție — pot să se acopere sau nu, în cel de-al doilea caz, ele sînt separate printr-o bandă interzisă. Separarea energetică, ΔE, dintre banda de valență și cea de conducție reprezintă criteriul de clasificare a corpurilor solide din punctul de vedere al conductibilității electrice (fig. 1.8) în: conductori, izolatori și semiconductori.

În cazul metalelor, benzile de valență și de conducție se suprapun parțial, neexistînd bandă interzisă.

S-a arătat mai sus că, pentru un solid format din N atomi, în fiecare bandă de energie există N nivele care sînt ocupate de electronii de valență ai solidului. Dacă se consideră un metal monovalent, de exemplu

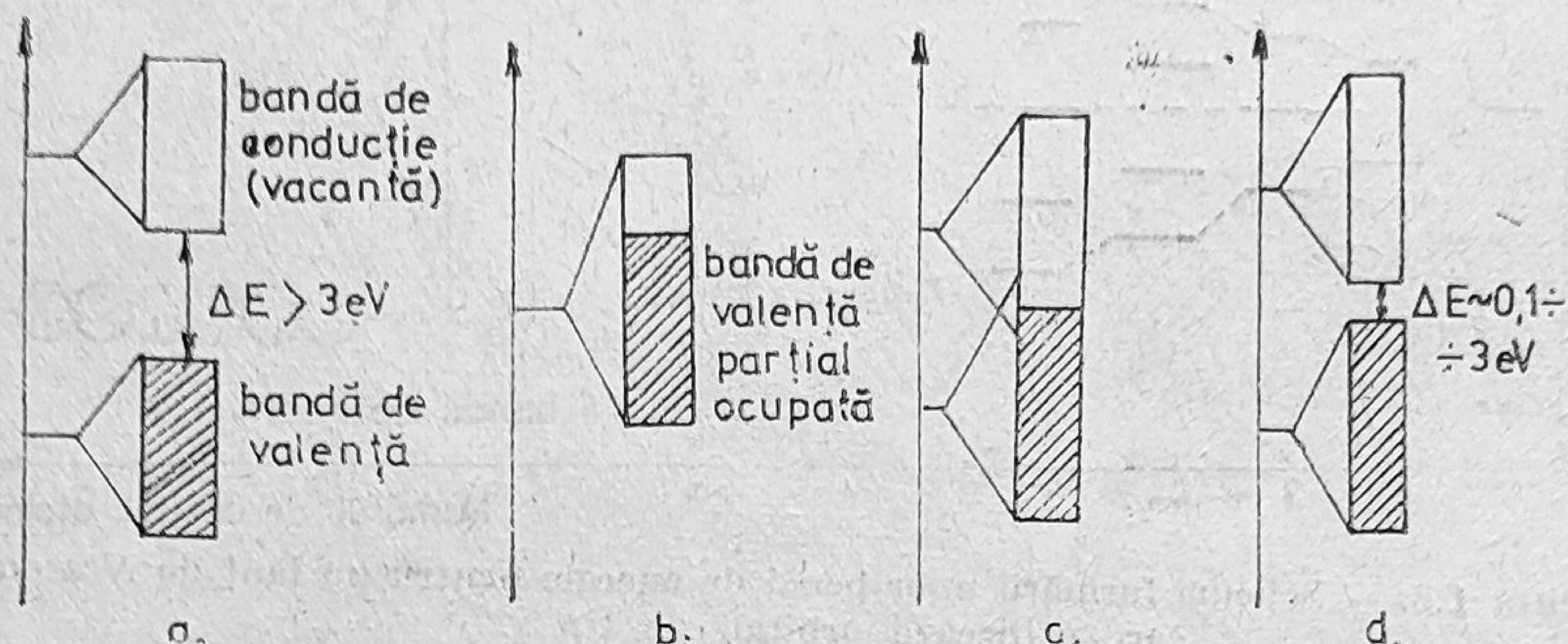


Figura 1.8. — **Schema benzilor de valență și de conducție în corpuri solide : a) izolator ; b, c) conductor ; d) semiconductor intrinsec.**

litiul, în fiecare nivel energetic vor fi dispuși cîte doi electroni cu spinii opuși, astfel încît cei N electroni de valență vor ocupa $N/2$ nivele din banda de energie, $N/2$ nivele rămînînd vacante (cazul b din fig. 1.8). Sub acțiunea unui cîmp electric exterior, electronii se deplasează de pe nivelele inferioare ocupate, pe nivelele superioare libere generînd procesul de conducție electrică.

Continuînd raționamentul de mai sus pentru un metal bivalent, cei $2N$ electroni de valență vor ocupa toate nivelele benzii de valență, ceea ce ar determina lipsa unor deplasări de electroni între nivelele energetice ale benzii permise, chiar în prezența unui cîmp electric exterior. În aceste sisteme conducția ar implica promovarea electronilor într-o bandă de energie superioară care conține nivele neocupate. Dacă această bandă se află la o distanță de ordinul electron-volților, un asemenea solid este în condiții normale izolator. Cu toate acestea, metalele care au configurația ns^2 (Mg, Ca, Zn, Hg etc.) nu sînt izolatori ci, după cum se știe, sînt buni conducători electrici. Această comportare este o consecință a suprapunerii parțiale a benzilor de valență și de conducție (fig. 1.8.c). Datorită acestui fapt, cei $2N$ electroni de valență vor ocupa primele N nivele inferioare ale acestui ansamblu de două benzi intrepătrunse parțial, rămînînd disponibile nivele energetice pe care pot trece sub influența cîmpului electric.

Pornind de la elementele furnizate de teoria stării metalice și utilizînd limbajul metodei orbitalilor moleculari, se pot înțelege particularitățile structurii electronice ale substanțelor cu diferite tipuri de rețele : covalente, ionice sau metalice (fig. 1.9).

Într-o rețea covalentă (fig. 1.9.a) electronii de valență sînt localizați în legături puternice ; separarea energetică dintre banda de valență și cea de conducție este mare iar solidul respectiv este izolator. Prin delocalizarea electronilor, separarea energetică a celor două benzi se micșorează ajungînd pînă la suprapunerea lor parțială, în cazul metalelor.

Importanța delocalizării electronilor poate fi încă mai bine înțeleasă comparînd proprietățile diamantului cu cele ale grafitului : în cazul acestuia din urmă, delocalizarea puternică a electronilor π determină apariția

proprietăților metalice: opacitatea, conductibilitatea electrică. În sens strict, grafitul este un „metal bidimensional", ținînd seama de faptul că electronii de conducție sînt delocalizați numai într-un plan care reprezintă, totodată, planul de clivaj. Se poate spune deci că *un metal se găsește în*

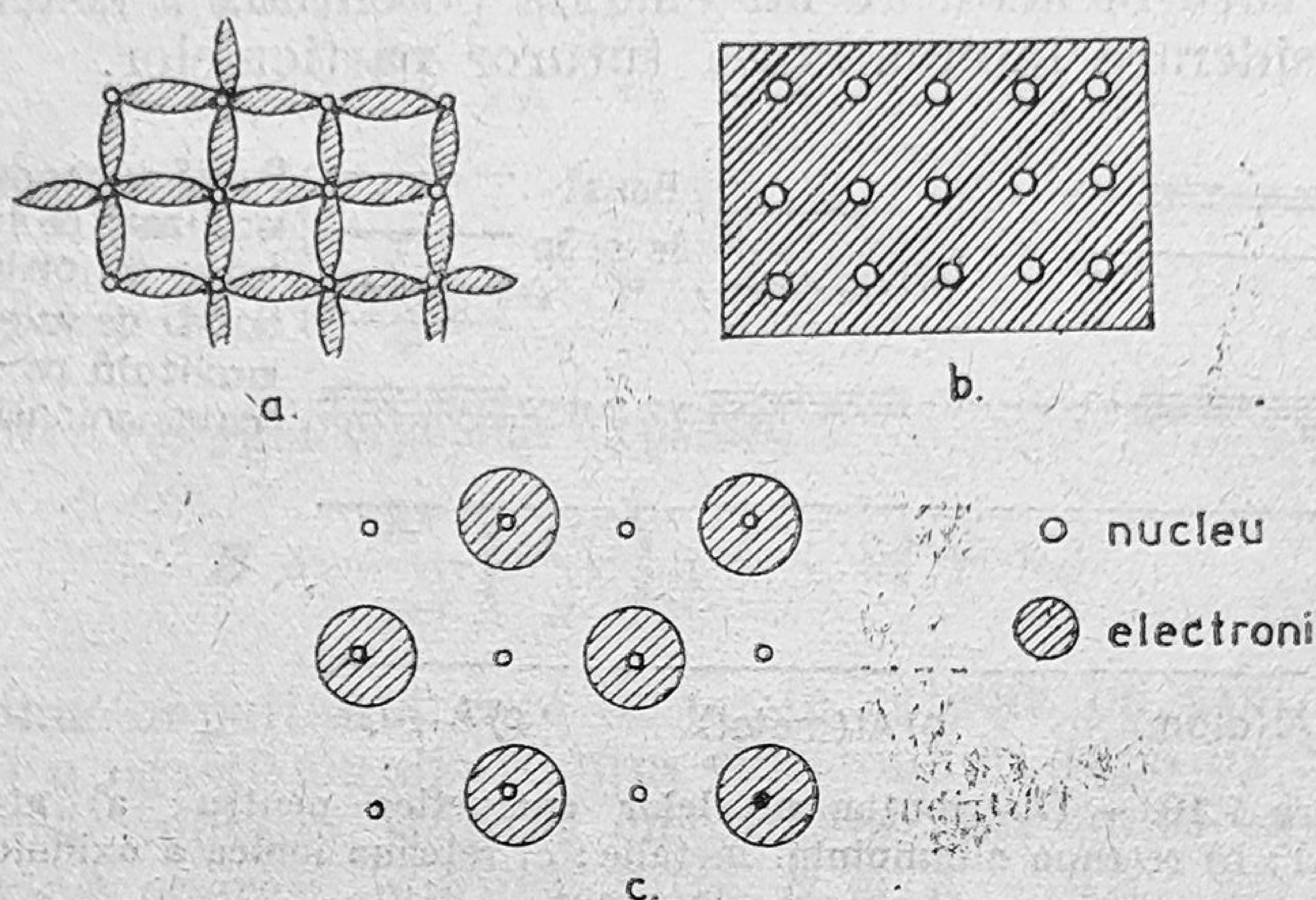
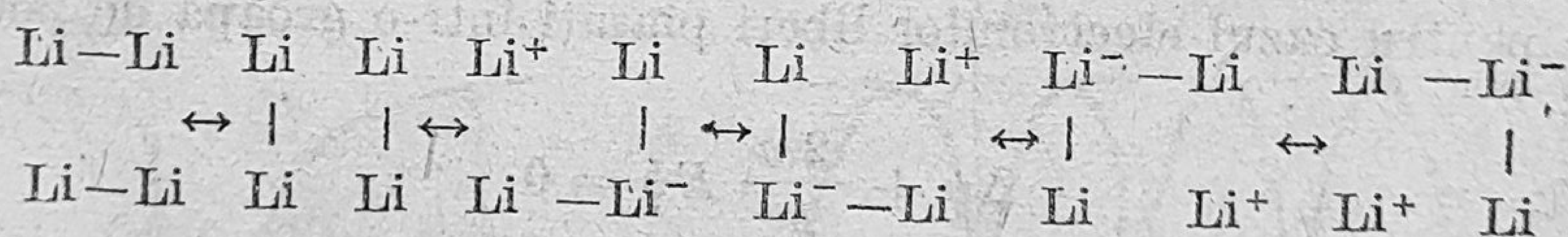


Figura 1.9. — Diagrama regiunilor de densitate maximă a electronilor de valență: a) rețea atomică cu legături localizate; b) rețea metalică cu legături delocalizate; c) rețea ionică.

același raport față de un cristal ca diamantul ca și benzenul față de ciclohexan. Așadar, dacă delocalizării extreme de electroni pe un număr foarte mare de atomi i se asociază un caracter metalic, este de prevăzut că, la limită, pentru un lanț infinit de atomi, în cazul existenței unei delocalizări a electronilor, se poate vorbi de un caracter metalic. Este cazul compușilor cu așa-numite proprietăți metalice monodimensionale. Un astfel de exemplu îl constituie combinațiile complexe polinucleare cu legături metal-metal între un număr extrem de mare de atomi.

Sugerarea delocalizării electronilor poate fi tratată în termenii teoriei rezonanței (în metoda legăturii de valență), întocmai ca în cazul compușilor organici avînd legături multiple conjugate. De exemplu, pentru litiul metalic, delocalizarea electronilor este prevăzută, în formalismul teoriei rezonanței, prin considerarea structurilor limită:



Compușii ionici pot fi, de asemenea, abordați în termenii teoriei benzilor de energie (fig. 1.9.c) considerînd că, de exemplu în cazul clorurii de sodiu, banda de valență (respectiv starea liantă) este localizată pe subrețeaua ionilor de clor iar banda de conducție (respectiv starea antiliantă, în limbajul metodei orbitalilor moleculari) este localizată pe subrețeaua ionilor de sodiu. Separarea energetică mare dintre aceste benzi determină comportare de izolator.

Deosebirile esențiale în ceea ce privește structura electronică dintre atomul metalic (în stare gazoasă) și rețelele metalică, respectiv ionică în care este implicat metalul dat sînt ilustrate în figura 1.10.

Din punct de vedere cantitativ, tratarea teoretică a stării solide este extrem de complicată, întrucît utilizarea ecuației Schrödinger pentru un sistem ce conține un număr de atomi de ordinul $10^{20}-10^{30}$ nu este practic posibilă: funcția de undă a sistemului de particule depinde de coordonatele tuturor acestora iar energia potențială a sistemului trebuie să ia în considerare interacțiunea tuturor particulelor.

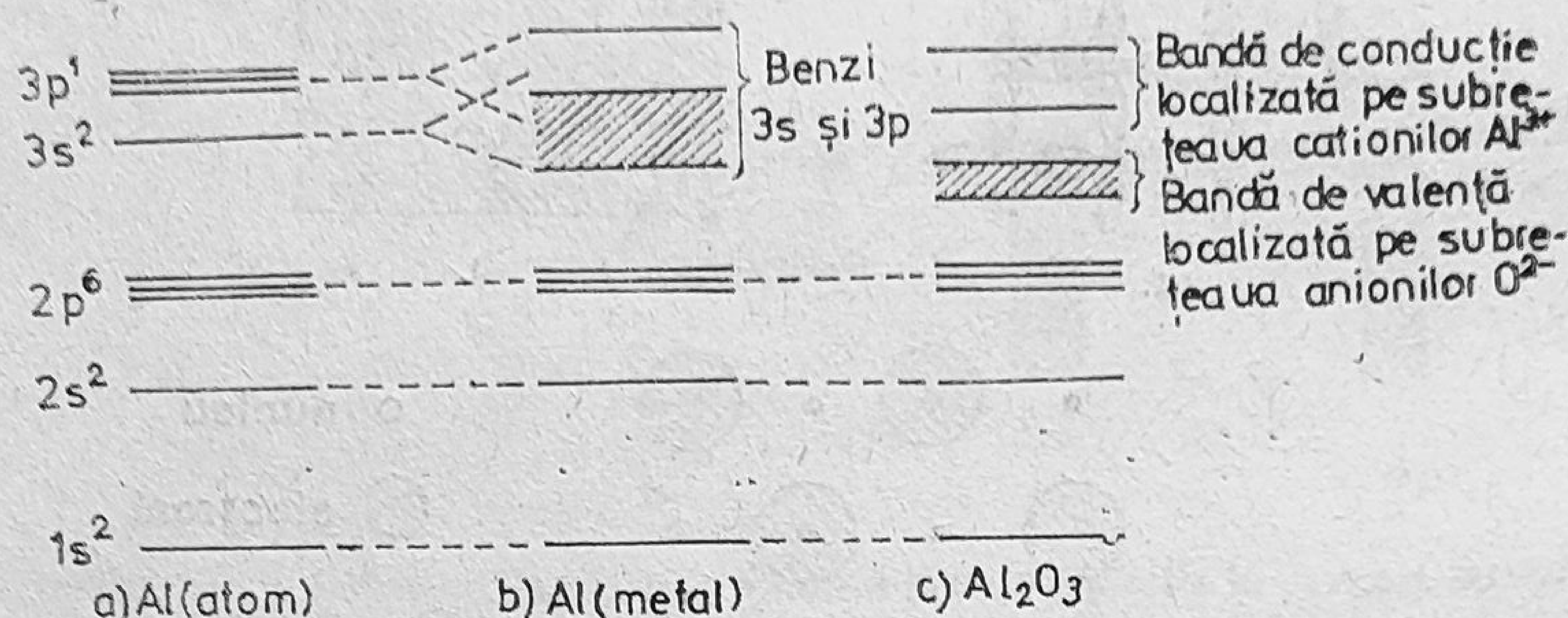


Figura 1.10. — Distribuția nivelelor energetice pentru: a) atomul de Al; b) rețeaua aluminiului metalic; c) rețeaua ionică a oxidului de aluminiu.

Ținînd seama de dificultățile întîmpinate în rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru astfel de sisteme, au fost elaborate diverse teorii, diferind între ele prin premisele adoptate.

Un astfel de model pornește de la considerarea electronilor de valență ca un gaz de particule care se supun statisticii Fermi-Dirac (modelul electronilor liberi al lui Sommerfeld, 1928). Electronii liberi nu interacționează și se supun principiului lui Pauli. În acest model, se aproximează solidul, pentru electroni, cu o groapă de potențial finită macroscopică, în care nivelele energetice ale electronilor formează o bandă de nivele discrete foarte apropiate între ele. Părăsirea, în anumite condiții, a groapei de potențial ce reprezintă cristalul metalic constituie fenomenul emisiei electronice.

Ecuația lui Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \tag{1.2}$$

devine pentru cazul electronilor liberi plasați într-o groapă de potențial finită:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \tag{1.3}$$

deoarece toți electronii într-o astfel de groapă de potențial macroscopică au aceeași energie potențială, U, considerată drept energie zero, de referință. Soluțiile ecuației (1.3) sînt de forma:

$$\psi = Ae^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{1.4}$$

unde $\vec{k}$ reprezintă vectorul de undă iar $\vec{r}$ vectorul de poziție. Considerînd comportarea unui singur electron într-un cub de metal de rază a și impunînd funcției de undă $\psi(x, y, z)$ condițiile

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + a, y, z) = \psi(x, y + a, z) = \psi(x, y, z + a) \tag{1.5}$$

care sînt îndeplinite cînd componentele vectorului de undă au valorile :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{1.6}$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} n_z, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2$$

se obține pentru energia cinetică expresia :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \tag{1.7}$$

O mărime importantă care se poate calcula cu ajutorul expresiei energiei (1.7) o constituie distribuția electronilor după energii, $N(E)\mathrm{d}E$, care reprezintă numărul stărilor electronice din unitatea de volum a metalului avînd energii cuprinse între E și $E + \mathrm{d}E$:

$$N(E)\,\mathrm{d}E = \frac{\pi a^3}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\,\mathrm{d}E \tag{1.8}$$

Prin urmare $N(E)\mathrm{d}E$ este proporțional cu $E^{1/2}$ iar reprezentarea grafică a numărului de stări electronice funcție de energie, $N(E) - E$, constituie o parabolă (fig. 1.11).

Suprafața hașurată reprezintă stările ocupate cu cîte 2 electroni, avînd spinul opus, la temperatura de zero absolut.

Fără îndoială că, în interiorul unui cub de metal, potențialul nu este zero ; avînd în vedere aranjamentul regulat al atomilor în rețeaua metalică, trebuie luată în considerare variația periodică a potențialului care perturbă mișcarea electronilor. Acești electroni, care aparțin tuturor atomilor, și care se deplasează într-un cîmp electric periodic, determinat de rețeaua periodică a solidului (fig. 1.12), sînt denumiți electroni cvasiliberi (Bloch, Brillouin, 1930).

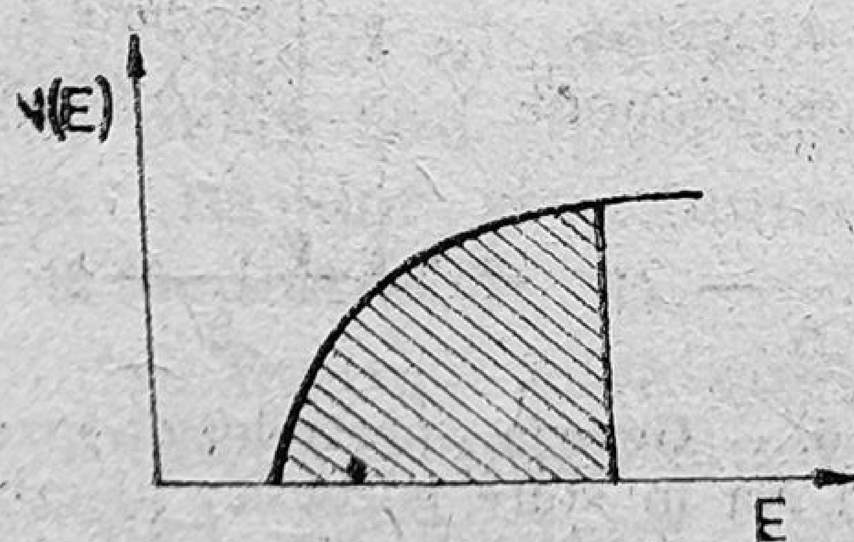


Figura 1.11. — Dependența numărului de stări energetice de valorile energiei.

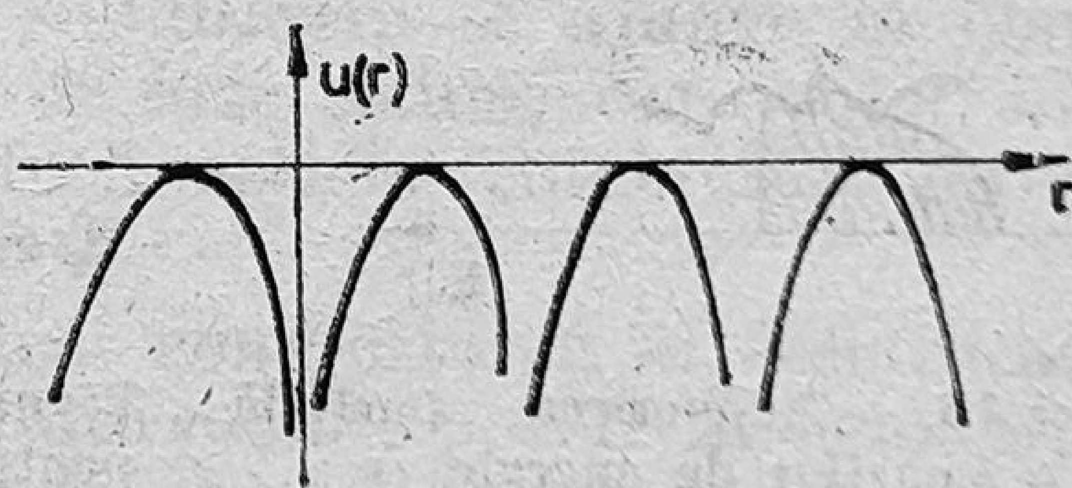


Figura 1.12. — Potențialul periodic în rețeaua unui metal.

Funcția de undă asociată electronului va fi, în acest caz, o undă de amplitudine periodic variabilă :

$$\psi_k = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, U(r) \tag{1.9}$$

Funcția ψ_k poartă denumirea de funcție de undă Bloch iar funcția periodică $U(r)$ reflectă periodicitatea rețelei.

Ca urmare a variației periodice a energiei potențiale, anumite valori ale energiei nu sînt posibile, ceea ce conduce la benzile de energie permise separate de zone interzise. În acest caz, curbele $N(E) - E$ au alura celor din figura 1.13. Banda cu energii cuprinse între E_a și E_b reprezintă o

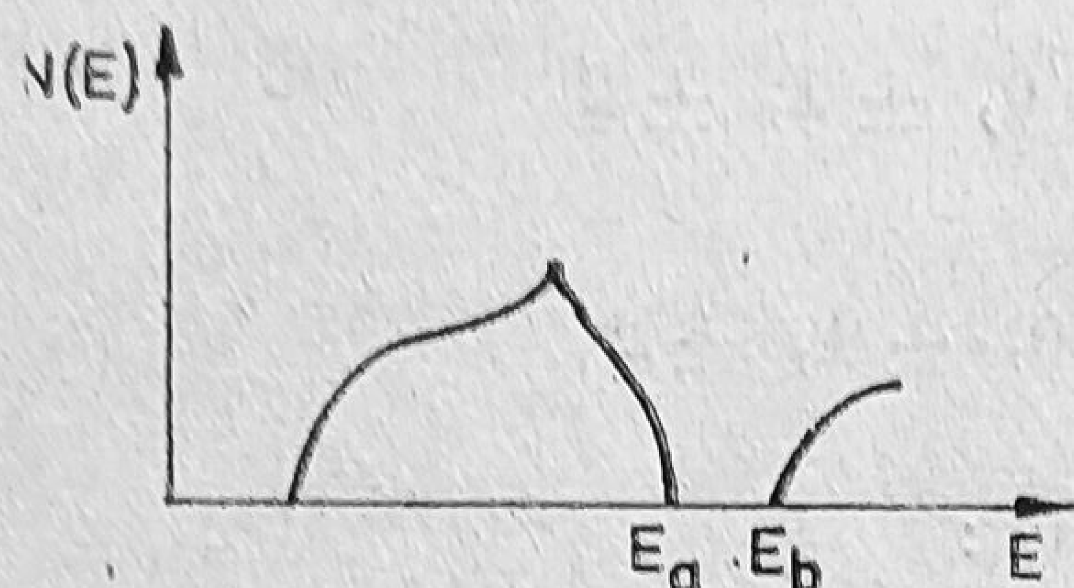


Figura 1.13. — Benzi de energie într-un metal. Cazul real, cînd se ține seama de variația periodică a potențialului.

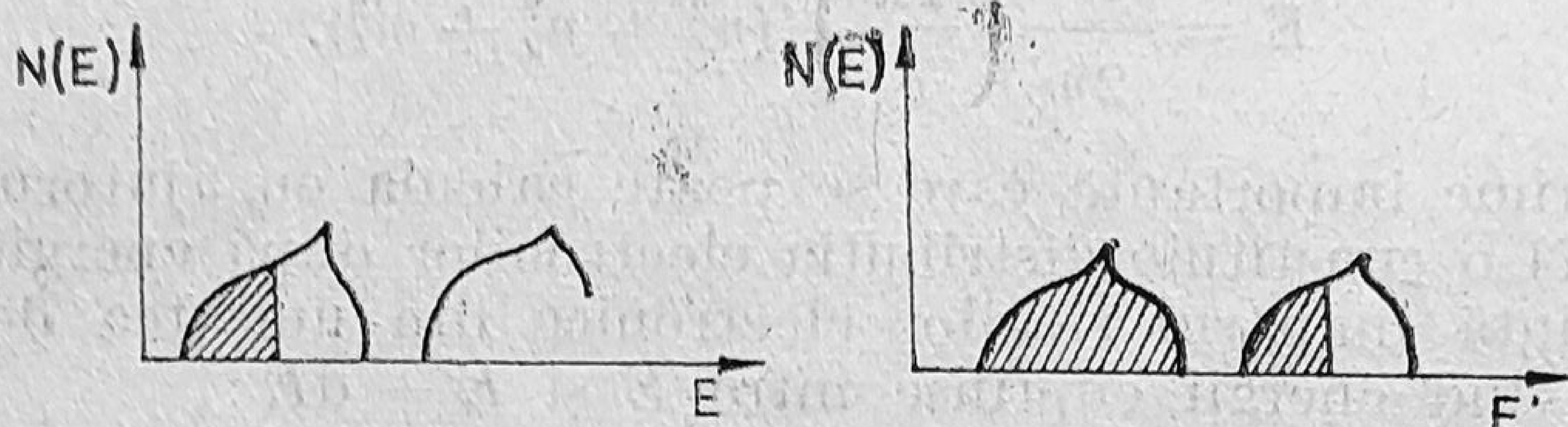


Figura 1.14. — Sistemul de benzi de energie pentru un conductor.

bandă interzisă. Sistemul de benzi de energie pentru metale este ilustrat în figura 1.14. Suprafețele hașurate reprezintă stările ocupate cu electroni. Suprapunerea parțială a benzilor de energie, fenomen întîlnit, în general, în cazul metalelor este ilustrată în figura 1.15.

Studiul experimental al benzilor de energie în corpurile solide este realizat prin numeroase metode fizice, dintre care se menționează spectroscopia razelor X emise de cristalele supuse bombardării cu electroni. În cazul atomilor izolați, spectrele sînt formate din linii, în timp ce pentru solide se obțin benzi de emisie, ca urmare a existenței benzilor de energie (fig. 1.16).

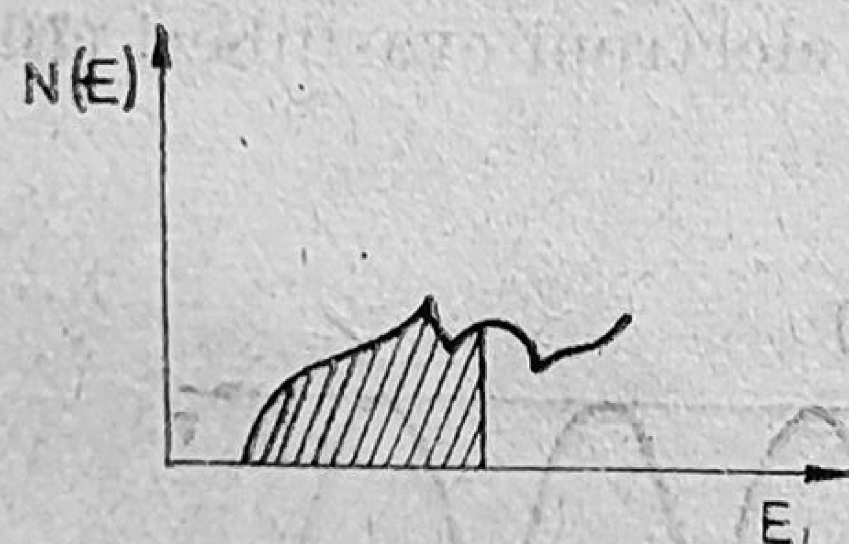


Figura 1.15. — Acoperirea parțială a benzilor de energie

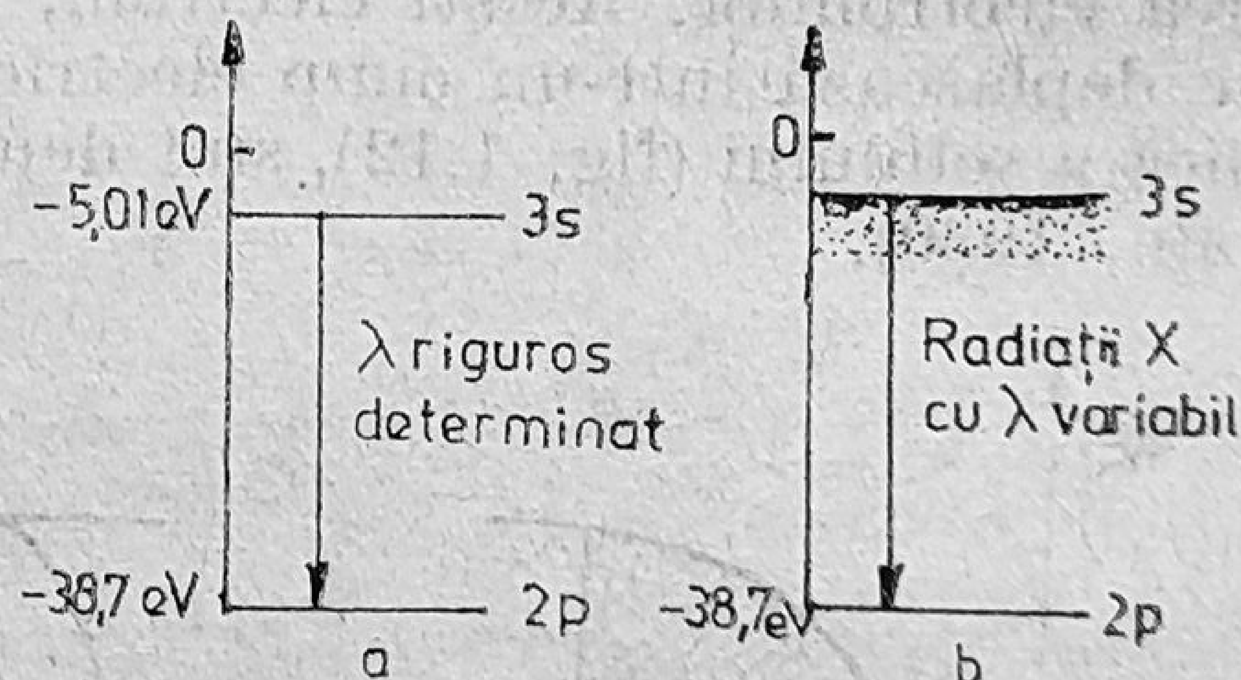


Figura 1.16. — Geneza spectrelor de raze X pentru : a) Na în stare gazoasă ; b) cristal metalic de sodiu.

Prin analiza intensității benzilor de emisie se obțin funcțiile de distribuție energetică a electronilor în solidul analizat.

PROBLEME

1. Se dau energiile necesare pentru îndepărtarea unui electron de pe suprafața unui metal, respectiv de ionizare a atomului pentru cupru și potasiu ; 414,48 kJ/mol și 743 kJ/mol (Cu) ; 203,05 kJ/mol și 414,48 kJ/mol (K). Explicați diferența dintre aceste energii pentru fiecare element : a) în limitele teoriei Drude-Lorentz ; b) în teoria benzilor de energiei.

2. Comentați diagrama din figura 1.17 în lumina teoriei benzilor de energie.

Ce corespondențe există între această diagramă și cea din figura 1.7?

3. Pornind de la particularitățile structurii cristaline a elementelor din grupele I A și I B și ținînd seama de dimensiunile atomice ale acestora, explicați în teoria benzilor de energie, diferențele dintre conductibilitățile electrice ale elementelor din cele două grupe.

4. Arătați că pentru un sistem format dintr-un lanț de atomi de carbon, conținînd un număr infinit de legături duble conjugate, se formează o bandă de energie similară cu cea din figura 1.16.

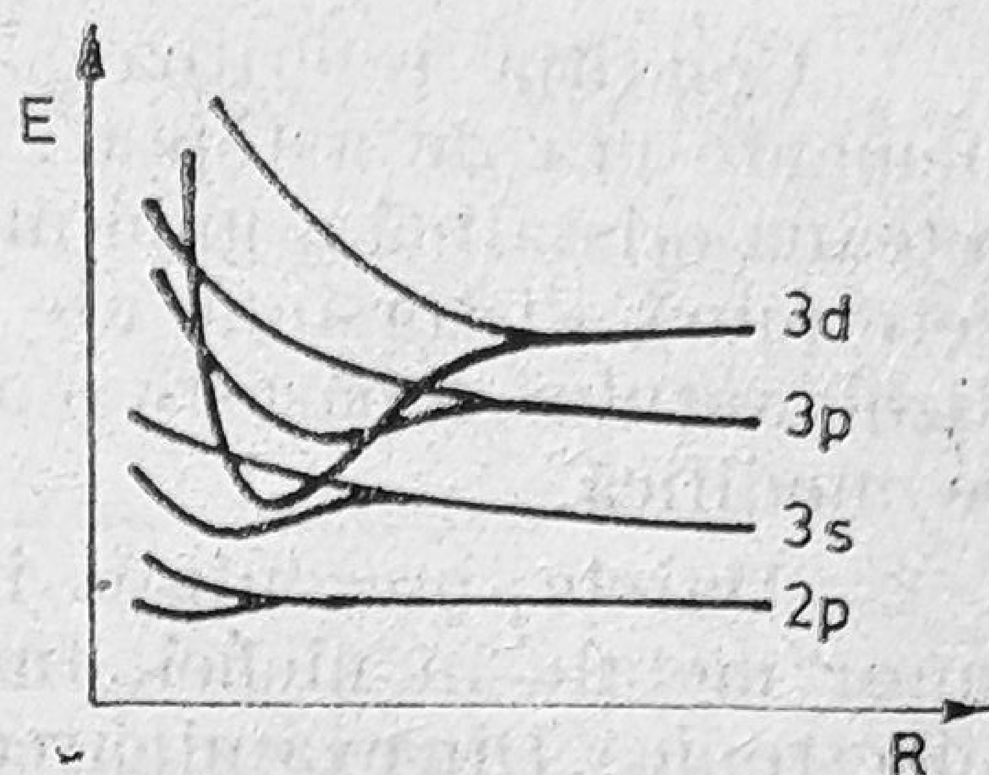


Figura 1.17.

5. Reprezentați alura generală a undelor $N(E) - E$ pentru: a) un izolator; b) un semiconductor intrinsec.

1.3. ALIAJE

În capitolul referitor la proprietățile generale ale metalelor s-a subliniat faptul că metalele sînt insolubile în dizolvanți obișnuiți. În stare topită însă, cu cîteva excepții, de exemplu perechile Al—Fe, Al—Sb, Fe—Pb, metalele se dizolvă unele în altele formînd amestecuri omogene. Prin solidificarea unor astfel de amestecuri formate din două sau mai multe metale se obțin aliaje cu o structură mai mult sau mai puțin complexă. La solidificarea unui amestec omogen format din două metale pot să apară următoarele situații:

— amestecul rămîne omogen și în fază solidă, obținîndu-se o serie continuă de soluții solide;

— amestecul se separă în două sau mai multe faze, sistem neomogen, fazele putînd fi: metale pure, soluții solide ale celor două metale, combinații intermetalice, faze intermediare sau un amestec al acestora.

Datorită acestui fapt natura aliajelor este uneori foarte complexă.

Înainte de a ilustra cazurile menționate prin cîteva sisteme reprezentative, în cele ce urmează se vor discuta în mod succint factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale.

Din studiul diagramelor de solidificare se ajunge la concluzia că există cel puțin trei tipuri diferite de faze solide, care pot fi cuprinse în categoria aliajelor și anume: soluții solide, combinații intermetalice, faze intermediare.

Dintre factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale pot fi menționați: electronegativitatea elementelor, structura cristalină, dimensiunile atomice, concentrația electronilor de valență.

O serie continuă de soluții solide se realizează în sistemele în care cele două metale au proprietăți chimice asemănătoare, aceeași rețea cristalină iar diferența între dimensiunile lor atomice este mai mică decît 15%.

Dacă una din aceste condiții nu este respectată, soluțiile solide se pot forma numai în anumite limite de concentrație ale componentelor sau nu se formează deloc. Datorită acestui fapt este de așteptat ca proprietatea de a forma serii continue de soluții solide să se întîlnească la metalele care aparțin aceleiași grupe sau la metale din grupe nu prea îndepărtate.

Condiţia referitoare la mărimea relativă a atomilor celor două elemente era de aşteptat, deoarece înlocuirea unui număr de atomi în reţeaua cristalină a unui metal cu atomi de mărime diferită ai altui metal determină distorsiuni ale reţelei şi, în momentul în care concentraţia dizolvantului depăşeşte o anumită limită, dimensiunile celulei elementare se modifică.

Datele prezentate în tabelul 1.2 indică dependenţa solubilităţii unor metale în nichel, funcţie de dimensiunile atomice şi structura lor electronică. Din examinarea acestor date se constată că metalele cu proprie-

Tabelul 1.2. Solubilitatea unor metale în nichel

Proprietăţi fizice	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	Ca	K
Electroni de legătură	d^7s^2	d^6s^2	d^5s^2	d^5s^1	d^3s^2	d^2s^2	d^1s^2	s^2	s^1
Raza atomică, nm	0,125	0,126	0,128	0,129	0,135	0,147	0,165	0,197	0,235
Solubilitatea, % atomice	100	100	100	50	43	15	—	insolubile	

tăţi chimice şi dimensiuni atomice asemănătoare (nichel, cobalt, fier, mangan) formează serii continue de soluţii solide. Cu creşterea diferenţei în comportarea chimică, solubilitatea metalelor în nichel descreşte (crom, vanadiu, titan), pentru ca elementele calciu şi potasiu, care se deosebesc într-o măsură mult mai mare de nichel prin comportarea chimică şi dimensiunile lor atomice, să nu formeze soluţii solide cu acesta.

Pentru metalele care cristalizează în reţele foarte diferite aplicarea criteriului „mărimii relative", menţionat mai sus, este complicat de diferenţa care există în numerele de coordinaţie ale structurilor celor două metale.

Proprietatea metalelor de a dizolva alte metale este în ultimă instanţă o consecinţă a particularităţilor structurii lor cristaline şi a caracterului de extremă delocalizare a legăturii metalice. Existenţa unui deficit de electroni în banda de valenţă a unui cristal metalic determină proprietatea acestuia de a accepta un anumit număr de electroni suplimentari fără modificarea structurii şi a proprietăţilor metalice ale cristalului.

Datorită acestui fapt, nu este surprinzătoare constatarea că solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentraţia electronilor de valenţă (raportul dintre numărul total al electronilor exteriori şi numărul total de atomi din cristal). Contribuţia acestui factor poate fi exemplificată prin considerarea solubilităţii unor metale cu configuraţii electronice diferite în argint, pentru care concentraţia electronilor de valenţă este egală cu unitatea (configuraţia nivelului exterior s^1). Concentraţia electronilor în banda de valenţă a unui astfel de cristal poate să crească pe seama electronilor care provin de la atomii altor elemente pînă la maximum 1,4 ceea ce corespunde la conţinutul maxim al unui element dat într-o soluţie solidă cu argintul. Se poate ajunge astfel la concluzia că solubilitatea diverselor metale în argint este de aşteptat să scadă cu creşterea numărului electronilor exteriori ai acestora după cum indică de altfel şi datele din tabelul 1.3.

La dizolvarea aurului în argint concentrația electronilor de valență nu se modifică, ceea ce explică faptul că cele două elemente pot forma o serie continuă de soluții solide.

Tabelul 1.3. Dependența solubilității unor metale în argint de numărul electronilor de legătură

Elementul	Cd	In	Sn	Sb
Electroni de legătură	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3
Solubilitatea maximă, % atomice	40	20	13,3	10

Creșterea concentrației electronilor peste conținutul maxim permis conduce la scăderea stabilității rețelei cristaline respective și în consecință la formarea unei structuri noi.

Pe baza celor menționate mai sus se poate explica și constatarea făcută de Hume și Rothery referitoare la faptul că solubilitățile mutuale ale metalelor nu sînt reciproce. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că, în condiții în rest echivalente, un metal cu valență mai mică poate dizolva o cantitate mai mare dintr-un metal cu valență mai ridicată decît invers după cum indică și datele din tabelul 1.4.

După cum se știe formarea benzilor de energie este posibilă numai în condițiile în care norii electronici care se suprapun corespund din punct de vedere energetic și al aranjamentului spațial. Datorită acestui fapt solubilitatea unui metal în altul depinde nu numai de numărul electronilor de valență ci și de natura lor (*s*, *p*, *d* respectiv *f*) ca și de starea lor energetică. Din cauza corelațiilor relativ complicate care pot exista între acești factori, aprecierea solubilității maxime în modul indicat mai sus nu este eficace în toate cazurile. Cu toate acestea, generalizarea menționată este folositoare.

Spre deosebire de soluțiile solide, compușii intermetalici se formează în proporții stoichiometrice definite și au uneori formule care corespund stărilor de oxidare normale ale elementelor respective. Proprietatea de a forma combinații intermetalice este caracteristică metalelor care se deosebesc din punctul de vedere al electronegativității lor. Aceste combinații prezintă proprietăți metalice mai mult sau mai puțin pronunțate, care diferă însă într-o mare măsură de acelea ale metalelor componente. De exemplu, conductibilitatea termică și electrică a acestor compuși este inferioară aceleia a metalelor componente în stare pură, punctele de topire și duritatea sînt însă superioare. Compușii intermetalici se caracterizează prin structuri cristaline complicate care diferă de acelea ale metalelor din care provin.

Tabelul 1.4. Solubilitatea mutuală a unor metale

Metale	Solubilitate, %
Zn în Ag	37,8
Ag în Zn	6,3
Zn în Cu	38,4
Cu în Zn	2,3

Proprietățile fizice (electrice, magnetice, mecanice) ale compușilor intermetalici variază în limite relativ mari. De exemplu, proprietățile electrice ale acestora pot să varieze uneori de la superconductivitate în heliu lichid la semiconductivitate în condiții normale.

Acest lucru poate fi atribuit într-o mare măsură naturii complexe a legăturii interatomice (metalică, covalentă, ionică) și mai exact faptului că un tip de interacțiune sau altul poate să contribuie într-o proporție, care variază în limite mari, în diferiți compuși.

În afara celor două tipuri extreme de aliaje, combinații intermetalice cu compoziție stoichiometrică definită și soluții solide, care se formează prin substituție izomorfă nelimitată dar fără modificarea structurii cristaline, există după cum s-a menționat deja un al treilea tip de faze solide, reprezentat de fazele intermediare. Acestea pot fi considerate ca ocupînd o poziție intermediară între soluțiile solide și combinațiile intermetalice atît din punctul de vedere a diferenței între caracterul chimic al metalelor cît și al raportului de combinare. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că la formarea fazelor intermediare se constată o oarecare interacțiune chimică între metale, ilustrată prin schimbarea sistemului de cristalizare în trecere de la o fază la alta, iar, pe de altă parte, raportul de combinare nu este nelimitat, ca în cazul soluțiilor solide, și nici determinat de valențele elementelor, ca în cazul compușilor intermetalici.

Deși compoziția acestor faze intermediare pare cu totul neobișnuită, ea ascultă de două reguli și anume:

— factorul care determină compoziția fazelor este raportul dintre numărul electronilor exteriori și numărul total al atomilor care intră în formula lor chimică, regula Hume-Rothery;

— în sistemele binare succesiunea fazelor formate la variația compoziției este aceeași pentru un număr relativ mare de sisteme.

Astfel, în diagrama Cu—Zn se disting două regiuni de soluții solide, una bogată în cupru (α), alta bogată în zinc (η), și trei faze intermediare și anume: CuZn(β), Cu_5Zn_8(γ) și $CuZn_3$ (ε). În alte sisteme apar faze și mai puțin obișnuite.

Conform regulii stabilite de Hume și Rothery raportul de combinare a componentelor pentru fiecare fază este determinat de raportul între numărul electronilor exteriori și numărul atomilor, raport care reprezintă o constantă pentru fiecare fază independent de natura metalelor; astfel, pentru faza β acest raport are valoarea 21/14, pentru faza γ 21/13, iar pentru faza ε este 21/12. Fiecare fază este caracterizată printr-o rețea bine definită care se menține pentru un număr mare de sisteme binare independent de natura metalelor componente. Faza β se caracterizează printr-o rețea cubică centrată intern, faza γ printr-o rețea cubică complicată, cu 52 atomi în celula elementară, iar faza ε prezintă o rețea hexagonal compactă.

Succesiunea structurilor β, γ, ε nu este urmată de toate sistemele metalice binare. Razele atomice pot reprezenta uneori factorul determinant pentru compoziția fazei formate. De exemplu, compoziția fazelor formate de cadmiu cu metalele alcaline, Cd_2Li, Cd_6Na, $Cd_{11}K$, indică o creștere a numărului atomilor de cadmiu cu volumul atomic al metalului alcalin.

Diversele faze intermediare au proprietăți fizice diferite ceea ce prezintă o importanță practică deosebită.

Fazele intermediare posedă multe proprietăți caracteristice metalelor, indicînd același tip de legătură în ambele clase de substanțe.

Aliajele în general se caracterizează prin proprietăți calitativ superioare față de acelea ale metalelor componente. Astfel, temperatura de topire a aliajelor este de foarte multe ori inferioară aceleia a componentei mai ușor fuzibile. Dimpotrivă duritatea și rezistența aliajelor sînt de obicei

mai mari decît acelea ale componentelor. Datorită acestui fapt aliajele reprezintă un material mai apreciat pentru tehnica modernă decît metalele în stare pură.

Pentru studiul aliajelor se folosesc în mod curent următoarele metode: analiza termică şi analiza microscopică a suprafeţelor. Pentru analiza structurală se apelează la analiza roentgenografică.

Analiza fizico-chimică a aliajelor se bazează în general pe studiul dependenţei proprietăţilor fizice ale unui sistem funcţie de compoziţia lui. Rezultatele obţinute sînt prezentate sub forma unor diagrame compoziţie-proprietate. Dintre metodele folosite în mod curent în studiul aliajelor, analiza termică, care urmăreşte variaţia punctului de topire sau de solidificare al sistemului funcţie de compoziţia lui, ocupă un loc deosebit.

Analiza diagramelor de solidificare astfel obţinute permite să se stabilească nu numai prezenţa unor transformări în sistemul respectiv ci procură şi informaţii cu privire la natura acestor transformări ca şi la compoziţia produşilor formaţi.

Prezenţa în diagrama de solidificare a unui minim indică faptul că în stare solidă cele două componente sînt total nemiscibile, formînd un eutectic. Prezenţa unui maxim în diagramă indică formarea în sistem a unui compus intermetalic.

Diagramele de solidificare se obţin cu ajutorul curbelor de răcire, care reprezintă variaţia temperaturii unei topituri în timp. Aspectul curbelor de răcire este diferit funcţie de natura sistemului considerat. În figura 1.18 sînt reprezentate curbele de răcire pentru un metal pur (a), pentru o soluţie solidă (b) şi pentru un amestec eutectic (c). După cum era de aşteptat, curba de răcire înregistrată pentru un metal pur prezintă un palier în dreptul temperaturii de solidificare a metalului.

Din examinarea curbei de răcire înregistrată pentru o pereche de metale care formează soluţii solide (curba b) se constată o modificare a înclinaţiei curbei în două puncte, T_3 şi T_4. Punctul T_3 reprezintă temperatura la care începe separarea soluţiei solide, iar punctul T_4, temperatura la care aliajul s-a solidificat în întregime. În timpul solidificării, răcirea fiind mai înceată, curba de răcire este mai puţin înclinată.

Diagrama (c) reprezintă curba de răcire a unui amestec format din două metale total nemiscibile în stare solidă cu formarea unui eutectic. Semnificaţia modificărilor în înclinaţia curbei de răcire (c) este următoarea: punctul T_5 reprezintă temperatura la care începe separarea de cristale, palierul T_6-T_8 reprezintă temperatura eutectică, în punctul T_6 începe

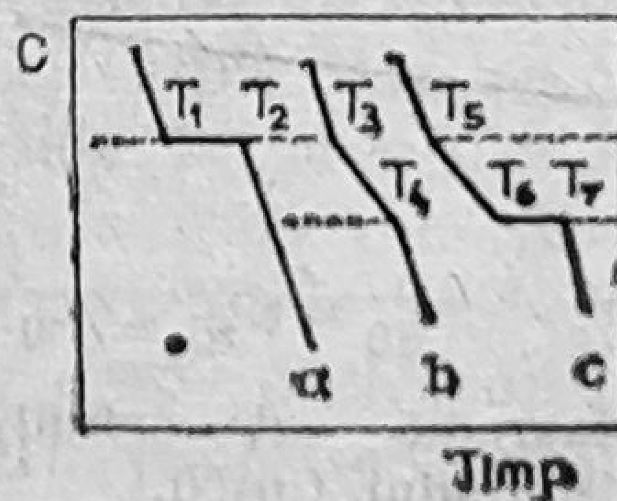


Figura 1.18. — Curbele de răcire pentru: a) metal pur; b) soluţie solidă; c) amestec eutectic.

separarea eutecticului, care pe această porţiune se comportă ca un metal pur, iar în T_7 eutecticul s-a separat în întregime. Palierul este cu atît mai lung, iar porţiunea T_5-T_6 cu atît mai mică cu cît compoziţia amestecului este mai apropiată de aceea a eutecticului. Cînd aliajul are compoziţia

eutecticului, curba de răcire are același aspect ca aceea înregistrată pentru un metal pur (curba a).

Pe baza curbelor de răcire înregistrate pentru aliaje de diferite compoziții formate din două metale se construiește diagrama de solidificare a sistemului dat (fig. 1.19).

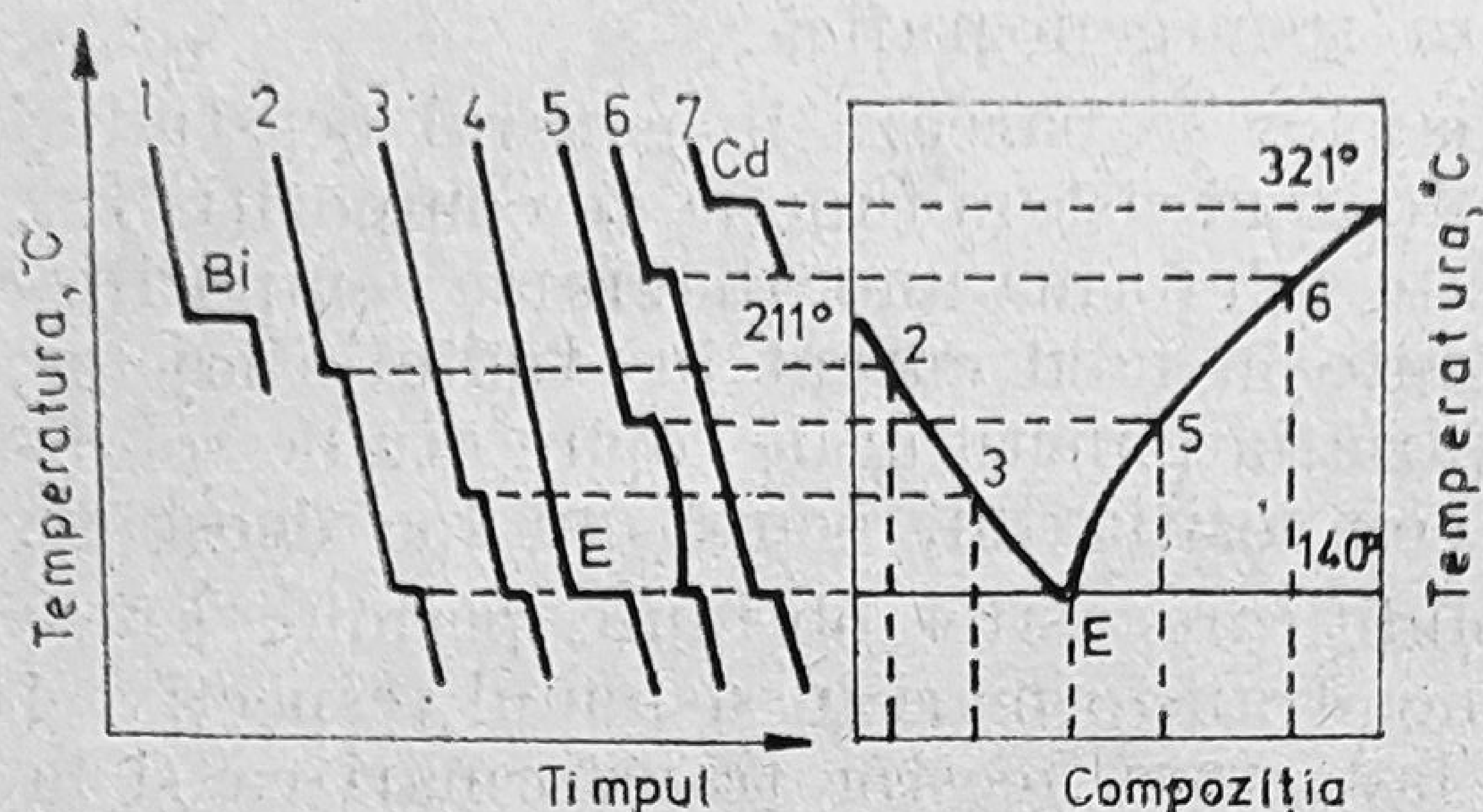


Figura 1.19. — Diagrama de solidificare a unui aliaj cu eutectic.

În cele ce urmează, vor fi ilustrate cele mai simple și în același timp mai reprezentative sisteme de aliaje. Cel mai simplu caz este acela reprezentat de două metale care la solidificare formează o serie continuă de soluții solide. În figura 1.20 este reprezentată diagrama de solidificare a sistemului cupru—nichel. Curba superioară (*liquidus*) indică temperaturile la care încep să se separe cristalele, compoziția acestora corespunde punctului de pe curba *solidus* situat pe aceeași orizontală.

Sistemul argint — aur reprezintă un caz deosebit de simplu, pentru care curbele *liquidus* și *solidus* se suprapun. Pentru un astfel de sistem soluțiile solide au la echilibru aceeași compoziție ca topitura din care provin.

Un alt caz deosebit de simplu, cu totul diferit de cel menționat mai sus, este acela a două metale total miscibile în stare lichidă dar complet insolubile în stare solidă. În figura 1.21 este reprezentată curba de solidificare a unui astfel de sistem format din stibiu și plumb. Cea mai joasă temperatură la care mai poate exista un amestec omogen al celor două elemente, în cazul considerat 246°C, se numește temperatură eutectică.

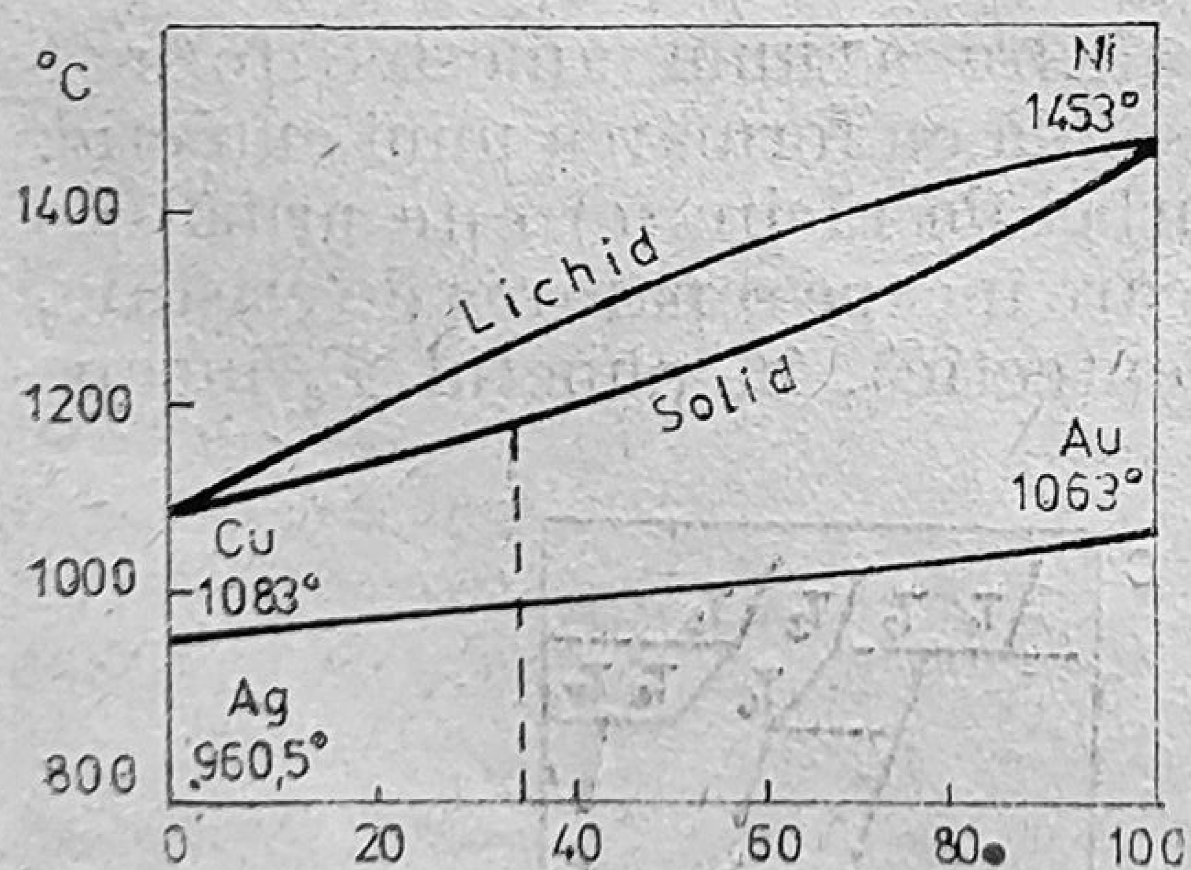


Figura 1.20. — Diagrama de solidificare a sistemului Cu-Ni.

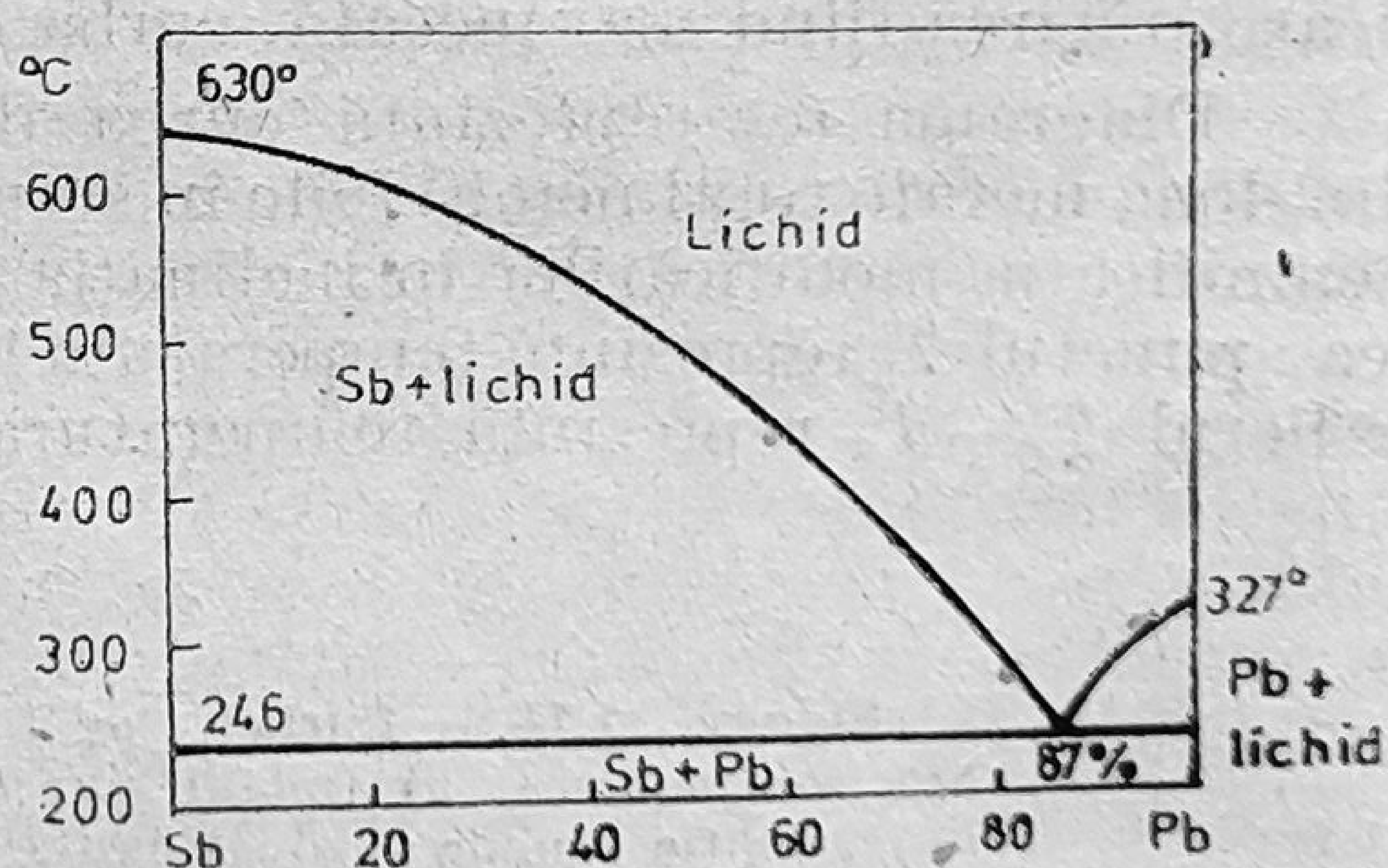


Figura 1.21. — Diagrama de solidificare a sistemului Sb-Pb.

Dacă se urmărește răcirea unui amestec al celor două componente, se constată că la temperatura corespunzătoare pe diagrama de solidificare se separă componenta care se găsește în exces față de compoziția eutecticului. În momentul în care se atinge compoziția eutecticului (13% Sb

și 87% Pb) soluția este saturată atît în stibiu cît și în plumb și se solidifică în întregime. În amestecul eutectic cele două metale apar la microscop sub formă de straturi distincte.

Un alt caz reprezentativ de diagramă de solidificare este acela în care apare un maxim, ceea ce indică formarea în sistem a unei combinații intermetalice. În figura 1.22 este reprezentată diagrama de solidificare pentru sistemul magneziu—plumb, care indică formarea combinației Mg_2Pb. Această diagramă poate fi considerată ca alcătuită din două diagrame mai simple, una a aliajelor formate între magneziu și Mg_2Pb și alta a aliajelor dintre Mg_2Pb și plumb. Fiecare dintre aceste sisteme prezintă un eutectic.

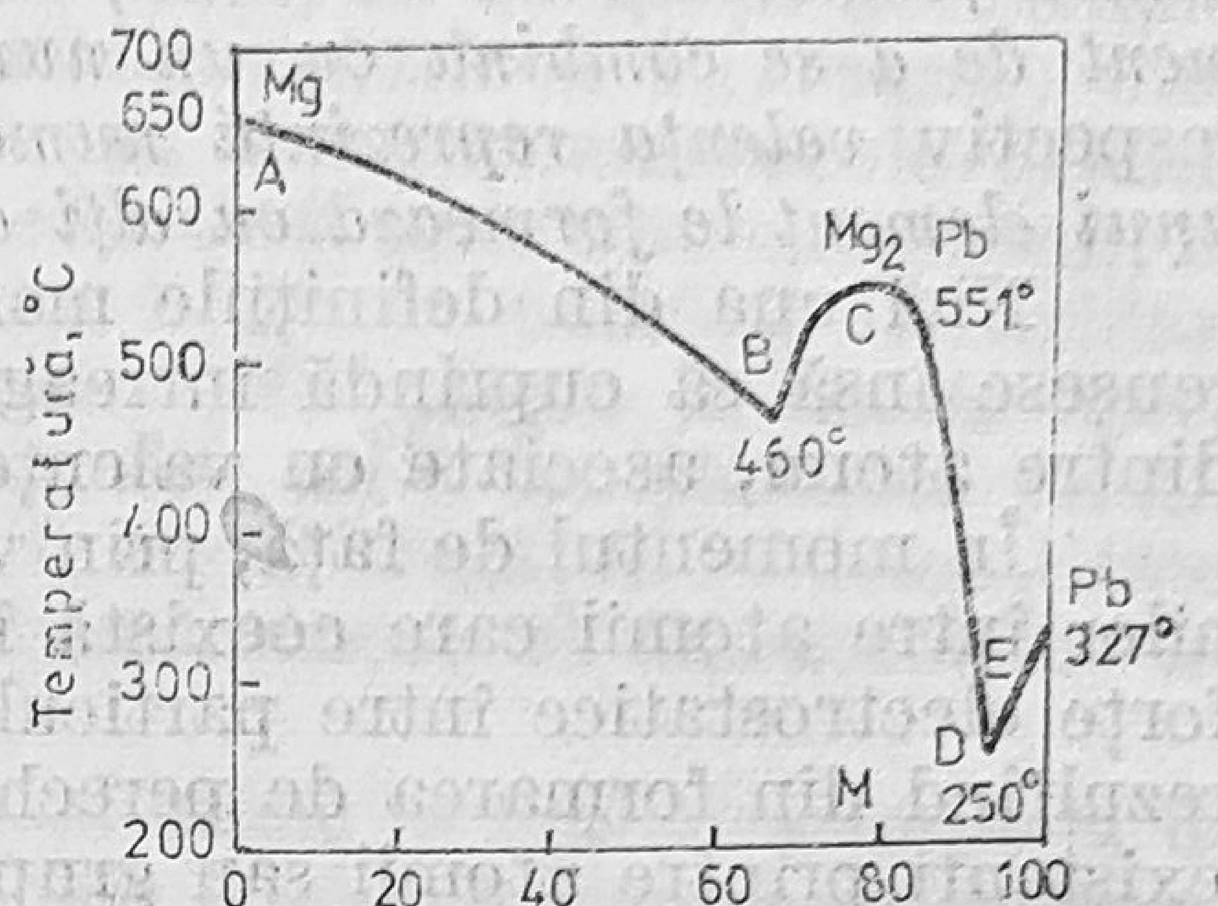


Figura 1.22. — Diagrama de solidificare a sistemului Mg-Pb.

Diagrame de solidificare simple de tipul celor descrise mai sus pentru amestecuri binare de metale reprezintă cazuri rare. De cele mai multe ori în aceeași diagramă se observă, la concentrații și temperaturi diferite, soluții solide, eutectice și maxime corespunzînd unor combinații intermetalice. Fără îndoială că natura aliajelor formate din trei, patru sau mai multe componente este mult mai complexă decît a celor discutate.

1.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE METALELOR

Proprietățile chimice fundamentale ale elementelor sînt valența (starea de oxidare) și caracterul lor electrochimic.

Valența elementelor, sub aspectul capacității lor de a se combina cu alte elemente, fixează natura din punct de vedere stoichiometric a compușilor pe care un element dat îi poate forma. Caracterul electrochimic dă posibilitatea să se prevadă modul de desfășurare a unui număr mare de reacții la care participă un element dat, stabilind în același timp dacă o anumită reacție este posibilă sau nu, fără să poată da indicații însă asupra condițiilor în care aceasta se va desfășura în mod practic.

În cele ce urmează, vor fi prezentate cîteva aspecte cu totul generale referitoare la cele două proprietăți chimice fundamentale ale elementelor cu caracter metalic.

În încercarea de a trata valența elementelor cu caracter metalic ca proprietate chimică fundamentală a acestora se va încerca în primul rînd să se contureze sfera noțiunii de valență, după care se va urmări să se sublinieze particularitățile pe care metalele le prezintă din acest punct de vedere și să se coreleze aceste particularități cu specificul structurii lor electronice. Tratarea se va face sub aspectele ei cele mai generale, de natură să permită cuprinderea tuturor elementelor cu caracter metalic în vederea stabilirii analogiilor, respectiv diferențelor existente între metale cu structuri electronice diferite (*s*, *p*, *d* respectiv *f*).

Valența elementelor, ca proprietate chimică fundamentală, este unul din conceptele de bază în chimie, care a contribuit la dezvoltarea acestei discipline și care permite aprecierea compoziției și proprietăților compușilor formați de elemente chimice.

Au fost propuse diverse definiţii pentru valenţa elementelor dintre care merită să fie menţionate următoarele: *valenţă reprezintă numărul de atomi monovalenţi cu care se poate combina atomul unui element dat pentru formarea unei molecule*; *valenţa este proprietatea atomilor unui element de a se combina cu un număr diferit de atomi ai altor elemente*; respectiv *valenţa reprezintă numărul de legături chimice pe care atomul unui element le formează cu alţi atomi în procesul de combinare chimică.*

Nici una din definiţiile menţionate şi nici altele asemănătoare nu reuşesc însă să cuprindă întreaga complexitate de interacţiuni chimice dintre atomi, asociate cu valenţele acestora.

În momentul de faţă, prin valenţă se înţelege totalitatea interacţiunilor între atomii care coexistă într-o specie chimică şi care includ atît forţe electrostatice între particule încărcate cît şi interacţiuni covalente rezultînd din formarea de perechi de electroni şi din redistribuirea celor existenţi printre atomii sau grupele de atomi care reacţionează (legături donor — acceptor, legături π-dative etc.).

Această complexitate este determinată în mare măsură de faptul că o legătură chimică reală conţine, de fapt atît elemente de legătură ionică cît şi elemente de legătură covalentă, în unele cazuri predominînd caracterul ionic, în altele caracter covalent.

Chiar în compuşii apreciaţi ca ionici, cum este CsCl, sarcina efectivă a cesiului, determinată experimental şi calculată folosind metode cuantice semiempirice, nu depăşeşte valoarea $+0,8$, ceea ce indică o contribuţie importantă a interacţiei covalente la formarea acestui compus.

Pe de altă parte, determinarea numărului de legături în compuşi cu structura moleculară, adică reprezentarea valenţei atomilor componenţi printr-un număr, este uneori deosebit de dificilă. În acest sens pot fi menţionaţi metal-carbonilii ca şi compuşi de tipul dibenzencromului.

Pe baza celor menţionate se ajunge la concluzia că valenţa elementelor nu poate fi reprezentată simplu prin intermediul unui număr; în acest scop este necesară descrierea completă a structurii cristaline sau moleculare, determinarea distribuţiei densităţii de sarcină, aprecierea contribuţiei interacţiei electrostatice şi covalente, stabilirea prezenţei sau absenţei legăturilor multiple şi delocalizate, etc.

Studiul valenţei elementelor a impus dezvoltarea unor tehnici experimentale şi metode de calcul, care să furnizeze datele necesare descrierii compuşilor chimici reali.

Complexitatea structurală a compuşilor chimici, chiar a celor care la prima vedere par simpli din punct de vedere stoichiometric, a condus la necesitatea introducerii unor concepte convenţionale, simplificatoare, printre care şi acela de număr sau stare de oxidare.

Număr, sau stare de oxidare a unui element, este definit ca sarcina formală atribuită acestuia într-un compus chimic a cărei valoare numerică se stabileşte presupunînd compusul alcătuit din ioni şi atribuind oxigenului starea de oxidare -2, (cu excepţia peroxizilor şi superoxizilor) şi hidrogenului starea de oxidare $+1$ (cu excepţia hidrurilor).

Definiţia menţionată presupune că într-un compus chimic toate legăturile sînt ionice, ceea ce, după cum s-a arătat, nu este corect nici pentru halogenurile metalelor alcaline, compuşi cu cel mai pronunţat caracter ionic. Acest lucru conduce la concluzia că numărul de oxidare reprezintă o abordare formală a structurii compuşilor chimici.

Dacă în cazul halogenurilor alcaline diferenţa între sarcina efectivă, calculată conform definiţiei dată numărului de oxidare, şi sarcina reală a atomilor într-un compus cristalin dat este mică, în compuşii de complexitate mai mare (din punct de vedere stoichiometric şi structural) diferenţa este uneori atît de mare încît pentru aceştia numărul de oxidare devine o noţiune pur arbitrară. Exemple în acest sens sînt oxoanionii, de exemplu CrO_4^{2-}, MnO_4^- în care metalului îi revine numărul de oxidare +6 respectiv +7. În realitate, legăturile metal-oxigen în aceste specii au un caracter predominant covalent şi sînt de o complexitate relativ mare incluzînd atît legături σ-localizate cît şi legături π-delocalizate. Sarcina pozitivă efectivă a elementului component al oxo-anionilor nu depăşeşte niciodată valoarea +2.

Cu toate acestea, se apelează în continuare la noţiunea formală de număr de oxidare, al cărei conţinut trebuie înţeles în sensul celor menţionate mai sus. De altfel, în vorbirea curentă prin „valenţă" se înţelege în realitate numărul de oxidare. Fără îndoială că este de aşteptat ca, în măsura în care datele furnizate de cercetare chimică vor permite, noţiunea de număr de oxidare să fie înlocuită de concepte mai puţin arbitrare de natură să reflecte complexitatea structurii compuşilor chimici.

În cele ce urmează se va încerca o caracterizare a elementelor cu caracter metalic din punct de vedere al stărilor de oxidare pe care acestea le manifestă în compuşii lor.

Comportarea chimică a metalelor de tip *s* şi *p* poate fi explicată în mare măsură prin tendinţa acestor elemente de a realiza în urma interacţiei chimice configuraţia electronică a gazului rar cel mai apropiat. Aceasta conduce la ideea unei stări de oxidare de grupă egală valoric cu numărul grupei din care face parte elementul şi care, cu foarte puţine excepţii, reprezintă singura stare de oxidare a elementului respectiv. Pentru elementele din grupe adiacente valoarea acesteia diferă printr-o unitate.

Pentru metalele tranziţionale de tip *d* respectiv *f* însă, starea de oxidare prezintă o gamă mult mai mare de valori ca o consecinţă a particularităţilor structurii lor electronice. Din examinarea variaţiei acestei proprietăţi în grupe şi perioade se desprind următoarele concluzii generale:

— pentru un metal tranziţional dat stările de oxidare pe care acesta le manifestă diferă între ele printr-o unitate, în timp ce pentru elementele de tip *p* acestea diferă prin două unităţi (de exemplu Tl, Sn, Pb). Diferenţa în comportare este determinată de faptul că pentru aceste ultime elemente multiplicitatea stării de oxidare este o consecinţă a efectului perechii de electroni inerţi, în sensul că electronii ns^2, mult mai penetranţi, şi astfel mult mai puternic atraşi de nucleu decît electronii np, nu participă în aceste cazuri la interacţia chimică din care cauză pot fi consideraţi ca făcînd parte din învelişul electronic inert din acest punct de vedere (v. şi 3.1);

— starea de oxidare maximă pe care metalele o manifestă în combinaţiile lor este aceea determinată valoric de numărul grupei din care elementul face parte. O excepţie de la această comportare o constituie elementele cupru, argint, aur, care, pe lîngă starea de oxidare unu, pot manifesta în combinaţiile lor şi stări de oxidare superioare (Cu(II) respectiv Cu(III), Ag(II), Au(III)).

În ceea ce privește stabilitățile relative ale diverselor stări de oxidare manifestate de un element dat se constată următoarele tendințe:

— pentru metalele de tip *p* stabilitatea stării de oxidare superioare scade în grupă cu *n* ca o consecință a efectului perechii de electroni inerți;

— pentru metalele tranziționale se constată o variație inversă, anume stabilitatea stării de oxidare superioare crește în grupă cu *n*. Această variație ar putea fi atribuită faptului că în trecere de la prima la a doua, respectiv a treia serie de metale tranziționale, separarea energetică între orbitalii *ns* și $(n-1)d$ descrește și electronii de valență sînt mai slab atrași de nucleu pe măsură ce volumul atomului crește. Datorită acestui fapt stabilitatea stărilor de oxidare superioare crește în grupă cu *n* în timp ce stările de oxidare inferioare (II respectiv III esențial ionice) devin mai puțin importante.

Creșterea observată în stabilitatea stării de oxidare superioare în interiorul unei grupe de metale tranziționale poate fi corelată și cu faptul că orbitalii atomici *d* sînt cu atît mai ușor disponibili pentru formarea legăturilor cu cît volumul atomic al elementului este mai mare. La rîndul ei această comportare este atribuită reducerii în sarcina nucleară efectivă la care sînt supuși electronii *d* ca o consecință a ecranării lor față de nucleu prin nivelele electronice complet ocupate care au intervenit și care sînt inferioare nivelului *d* în curs de completare.

În ceea ce privește posibilitatea elementelor cu caracter metalic de a realiza combinații în stări de oxidare maxime merită să fie menționate cîteva observații.

Pe baza unor considerente energetice se ajunge la concluzia că elementele nu pot exista sub forma unor ioni monoatomici în stări de oxidare mai mari decît trei. În astfel de stări de oxidare elementele pot exista în soluție apoasă numai sub formă de ioni complecși. Pentru compușii în stare solidă însă nu există astfel de restricții deoarece în acest caz sarcina mare a ionului metalic este neutralizată de anionii din prima lui vecinătate. Așa se explică faptul că pentru o serie de elemente stările de oxidare superioare, în general foarte puțin caracteristice, pot fi stabilizate numai în starea solidă a compușilor respectivi.

Un alt factor care poate contribui la stabilizarea compușilor conținînd elementele în stări de oxidare superioare este energia de rețea. Sînt cunoscute cazuri în care singurele combinații ale unui element în stare de oxidare superioară sînt acelea caracterizate printr-o rețea cristalină foarte stabilă.

Stările de oxidare superioare ale elementelor se realizează în general în combinații de tipul fluorurilor și oxizilor, adică față de elementele cu cel mai pronunțat caracter electronegativ. Astfel, de exemplu, toate elementele din grupele III B — VII B formează oxizi în stări de oxidare egale cu numărul grupei. Dintre elementele grupei a VIII-a însă numai ruteniul și osmiul formează oxizi în starea de oxidare corespunzătoare grupei (MO_4), fierul nu realizează decît starea de oxidare trei atît în oxid cît și în fluorură, iar pentru celelalte elemente din grupa VIII B starea de oxidare maximă față de oxigen este patru (MO_2).

După cum s-a menționat, legătura chimică reală în general și legătura heteronucleară în special conțin atît elemente de legătură ionică cît și elemente de legătură covalentă, în unele cazuri predominînd caracterul ionic — este cazul compușilor cunoscuți sub denumirea de „ionici" —,

în altele caracterul covalent — compuşi denumiţi în mod obişnuit „covalenţi". În sensul celor menţionate mai sus, se va încerca o caracterizare a comportării chimice a metalelor din punctul de vedere al naturii compuşilor pe care aceştia îi formează.

În cele ce urmează vor fi subliniate cîteva aspecte ale metodei în limitele căreia legătura este privită ca ionică şi se consideră apariţia unui anumit caracter covalent. Deşi această metodă nu este susceptibilă de o tratare cantitativă, corelaţiile calitative concretizate în *regulile lui Fajans* oferă o abordare simplă a problemei caracterului parţial covalent în compuşii ionici. În elaborarea acestor reguli, Fajans consideră polarizarea anionului de către cation, care la limită ar conduce la o legătură covalentă (la pătrunderea cationului în învelişul electronic al anionului, adică la o legătură covalentă).

Tabelul 1.5. Potenţialele ionice ale unor ioni simpli (r, nm)

Ion	φ	Ion	φ	Ion	φ
Li^+	17	Be^{2+}	64	B^{3+}	150
Na^+	10	Mg^{2+}	31	Al^{3+}	60
K^+	8	Ca^{2+}	20	Ga^{3+}	48

Pentru a aprecia gradul în care un cation poate polariza un anion şi induce în consecinţă un caracter covalent, Fajans a sugerat următoarele reguli :

— cationii cu volum mic şi sarcină mare exercită o acţiune polarizantă mai mare asupra anionilor decît cei cu volum mare şi/sau monopozitivi. Această acţiune polarizantă se reprezintă adesea prin potenţialul ionic al cationului : $\varphi = z^+/r$ sau printr-o altă relaţie sarcină-mărime (volum). În tabelul 1.5 sînt indicate valorile potenţialului ionic pentru o serie de ioni simpli.

Cationii caracterizaţi prin potenţiale ionice mari manifestă tendinţa de a se combina cu anioni uşor deformabili conducînd la compuşi cu caracter parţial covalent.

— polarizabilitatea anionului poate fi corelată cu caracterul lui de clasă *b*, adică cu deformabilitatea norului său electronic (v. Cap. 4). În consecinţă este de aşteptat ca anionii voluminoşi, cum sînt I^-, Se^{2-}, Te^{2-}, şi cei cu sarcină mare, de exemplu As^{3-}, şi P^{3-}, să fie influenţaţi într-o măsură mai mare de cîmpul creat în cation şi în consecinţă să conducă la compuşi cu caracter covalent.

— pe lîngă sarcină şi volum, exprimate prin potenţialul ionic, acţiunea polarizantă a unui cation depinde şi de configuraţia electronică a acestuia.

Pentru aprecierea potenţialului care acţionează asupra unui anion polarizabil trebuie să se ţină seama nu numai de sarcina cationului ci şi de ecranarea exercitată de electroni. A considera numai sarcina ionică în acest scop înseamnă a presupune că ecranarea electronilor este 100%. Dificultăţi mari din acest punct de vedere apar la ionii metalelor tranziţionale, care conţin electroni în nivelul *d*, deoarece aceştia ecranează slab nucleul. Datorită acestui fapt ionii metalelor tranziţionale se caracterizează printr-o acţiune polarizantă mai mare decît cationii cu configuraţie de tip gaz rar cu aceeaşi sarcină şi rază ionică apropiată. Acest lucru are drept consecinţă un caracter covalent mult mai pronunţat pentru compuşii metalului tranziţional.

Conform regulilor menţionate mai sus ar fi de aşteptat ca ionii elementelor din cea de a doua şi a treia serie de metale tranziţionale, mai voluminoşi, să formeze combinaţii cu caracter covalent mai redus

decît aceia ai elementelor din prima serie. O astfel de comportare este valabilă pentru combinaţiile în care elementele respective se găsesc în starea de oxidare caracteristică grupei, pentru care ionii pozitivi nu conţin electroni *d* şi se caracterizează prin structuri sferice, de tip gaz rar. În stările de oxidare inferioare însă prezenţa electronilor *d* complică consideraţiile simple menţionate mai sus. În aceste stări de oxidare elementele din cea de a doua şi a treia serie de metale tranziţionale formează de fapt combinaţii cu un grad de covalenţă mult mai mare decît analogii lor din prima serie. De asemenea, datorită în parte repulsiilor interelectronice reduse în orbitalii 4*d* şi 5*d*, împerecherea electronilor este mult mai caracteristică elementelor mai grele.

Cea de a doua proprietate chimică fundamentală a elementelor, caracterul lor electrochimic, este o măsură directă a tendinţei acestora de a forma ioni în soluţie, conform reacţiei ;



$$M + aq \rightarrow M_{aq}^{n+} + ne^- .$$

Această tendinţă este măsurată prin valoarea potenţialelor normale ale elementelor respective.

În general potenţialul ε° care corespunde reacţiei de formare a unui ion dat este denumit şi potenţial de ionizare, de exemplu $Zn \rightarrow Zn^2 + 2e^-$, $\varepsilon^\circ = + 0,76$ V.

Potenţialul de electrod corespunde reacţiei de reducere fiind egal şi de semn contrar cu potenţialul de oxidare ; de exemplu $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$, $\varepsilon^\circ = - 0,76$ V.

În tabelul 1.6 sînt prezentate valorile potenţialelor de electrod standard pentru o serie de metale. Din examinarea datelor cuprinse în acest tabel se remarcă potenţialul negativ neobişnuit de mare al litiului, elementul cel mai puţin electropozitiv din grupa metalelor alcaline. Poziţia litiului în această serie este atribuită energiei de hidratare foarte mari a ionului Li^+, caracterizat printr-un volum ionic mic.

După cum se ştie, potenţialul de electrod al unui metal depinde de concentraţia ionilor lui în soluţie, în sensul că un metal va acţiona ca un reducător cu atît mai puternic cu cît concentraţia ionilor lui în soluţie este mai mică şi invers, va fi un reducător cu atît mai slab cu cît concentraţia ionilor este mai mare.

Datorită acestui fapt, procese ca formare de combinaţii complexe sau de produşi greu solubili, care determină o scădere puternică a concentraţiei ionilor respectivi în soluţie, produc modificări uneori foarte importante, în potenţialele de electrod ale metalelor.

Astfel, de exemplu, în soluţie alcalină, elementele aluminiu, zinc şi staniu, pentru care este caracteristică proprietatea de a forma hidroxocompuşi se comportă ca reducători mai puternici ($\varepsilon^\circ = - 2,35$; $- 1,22$ respectiv $- 0,91$ V) decît în soluţie acidă ($\varepsilon^\circ = - 1,66$; $- 0,76$ respectiv $- 0,14$ V). Acest lucru este deosebit de important pentru anumite scopuri preparative. De asemenea elemente ca paladiul şi platina sînt mult mai puţin nobile în soluţie alcalină ($\varepsilon^\circ = + 0,07$ respectiv $+ 0,15$ V) decît în soluţie acidă ($\varepsilon^\circ = + 0,99$ respectiv $+ 1,20$ V). De această comportare trebuie să se ţină seama la folosirea unor creuzete din astfel de materiale pentru topiri alcaline.

Un efect asemănător cu cel exercitat de ionii OH^- asupra potenţialelor de electrod ale metalelor, pot avea şi alţi generatori de complecşi sau agenţi de precipitare ca de exemplu F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NH_3 etc.

Prezența unor astfel de ioni în soluție determină, prin formarea de combinații complexe sau combinații greu solubile, deplasări considerabile ale potențialelor de ionizare ale metalelor sau ale ionilor lor.

Tabelul 1.6. Potențialele de electrod standard E^0_{el} ale metalelor în scara de hidrogen la 25° C (1 atm, a = 1)

Electrodul	E^0_{el}(V)	Electrodul	E^0_{el}(V)	Electrodul	E^0_{el}(V)
Li^+/Li	−3,045	U^{3+}/U	−1,80	Pb^{2+}/Pb	−0,126
K^+/K	−2,925	Hf^{4+}/Hf	−1,70	Fe^{3+}/Fe	−0,036
Rb^+/Rb	−2,925	Al^{3+}/Al	−1,66	$2H^+/H_2$	0,000
Cs^+/Cs	−2,923	Ti^{2+}/Ti	−1,63	W^{4+}/W	+0,05
Ra^{2+}/Ra	−2,92	Zr^{4+}/Zr	−1,53	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Ba^{2+}/Ba	−2,90	Mn^{2+}/Mn	−1,18	Bi^{3+}/Bi	+0,23
Sr^{2+}/Sr	−2,89	V^{2+}/V	−1,18	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Ca^{2+}/Ca	−2,87	Nb^{3+}/Nb	−1,1	ReO_4^-/Re	+0,34
Na^+/Na	−2,714	Se^{2+}/Se	−0,78	Ru^{2+}/Ru	+0,45
La^{3+}/La	−2,52	Zn^{2+}/Zn	−0,763	TcO_4^-/Tc	+0,60
Ce^{3+}/Ce	−2,48	Cr^{3+}/Cr	−0,74	Rh^{2+}/Rh	+0,60
Nd^{3+}/Nd	−2,44	Ta^{5+}/Ta	−0,7	Cu^+/Cu	+0,521
Sm^{3+}/Sm	−2,41	Nb^{5+}/Nb	−0,60	$Hg_2^+/2Hg$	+0,789
Gd^{3+}/Gd	−2,40	Ga^{3+}/Ga	−0,53	MnO_4^-/Mn	+0,79
Mg^{2+}/Mg	−2,37	Te^{2+}/Te	−0,51	Ag^+/Ag	+0,7991
Y^{3+}/Y	−2,37	Fe^{2+}/Fe	−0,44	Rh^{3+}/Rh	+0,8
Am^{3+}/Am	−2,32	Cd^{2+}/Cd	−0,403	Os^{2+}/Os	+0,85
Lu^{3+}/Lu	−2,25	In^{3+}/In	−0,342	Hg^{2+}/Hg	+0,854
Sc^{3+}/Sc	−2,08	Tl^+/Tl	−0,336	Pd^{2+}/Pd	+0,987
Pu^{3+}/Pu	−2,07	Co^{2+}/Co	−0,277	Ir^{2+}/Ir	+1,1
Th^{4+}/Th	−1,90	Ni^{2+}/Ni	−0,250	Pt^{2+}/Pt	+1,2
Np^{3+}/Np	−1,86	Mo^{3+}/Mo	−0,2	Au^{3+}/Au	+1,50
Be^{2+}/Be	−1,85	Sn^{2+}/Sn	−0,136	Au^+/Au	+1,68

Astfel, într-o soluție de cianură alcalină, argintul ($\varepsilon^\circ = +0,81$ V) se comportă ca un metal mai puțin nobil decît staniul sau plumbul în soluție acidă ($Ag + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + e^-$ ($\varepsilon^\circ = -0,31$ V). De asemenea, oxidarea fierului (II) la fier(III) în stare complexată de exemplu: $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ ($\varepsilon^\circ = +0,36$ V) are loc mult mai ușor decît oxidarea speciei ionice simple ($\varepsilon^\circ = +0,75$ V).

După cum se știe, cuprul metalic nu reacționează cu soluțiile acide afară de cazul acizilor cu caracter oxidant cum este acidul azotic. Cu toate acestea în prezența unor liganzi, care pot forma cu ionul Cu^+ combinații complexe stabile, reacția are loc. De exemplu în prezența ureei (cuprul formează cu ureea combinații complexe foarte stabile), cuprul reacționează cu soluția apoasă de acid clorhidric cu dezvoltare de hidrogen.

Pe baza potențialelor de oxidare ale metalelor se poate prevedea, de asemenea, modul de desfășurare al unui număr mare de reacții de oxidare sau reducere la care participă acestea.

Astfel, metalele situate la începutul seriei se caracterizează prin acțiunea reducătoare deosebit de puternică, metale așa-zise „nenobile", în timp ce metalele de la sfîrșitul seriei sînt mult mai greu de oxidat, metale „nobile", iar ionii lor acționează ca oxidanți puternici.

Pe baza poziţiei în seria tensiunilor electrochimice apare evident faptul că specia ionică a unui metal dat poate fi redusă numai de un metal cu potenţial mai negativ şi oxidată numai de un element cu potenţial mai pozitiv.

Un caz special este reducerea ionului hidroniu (H_3O^+) la hidrogen elementar, adică punerea în libertate a hidrogenului dintr-o soluţie acidă, alcalină sau din apă pură în urma reacţiei cu metalele.

Considerarea mai îndeaproape a modului în care metalele se comportă faţă de apă, respectiv soluţiile apoase ale acizilor şi bazelor, prezintă o importanţă deosebită datorită faptului că majoritatea proceselor chimice au loc în medii apoase.

Pe baza celor discutate este de aşteptat ca toate metalele cu potenţiale standard negative, adică de la plumb la litiu să reacţioneze cu acizii (la pH = 0, condiţii în care ε° pentru sistemul $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ este zero) cu dezvoltare de hidrogen elementar.

Puterea reducătoare a elementelor situate la dreapta hidrogenului, de exemplu cupru, argint etc., este insuficientă pentru a determina descărcarea ionilor de hidroniu. Datorită acestui fapt, în mod normal aceste elemente nu reacţionează cu acizii cu dezvoltare de hidrogen. Din contră acestea pot fi separate din soluţiile sărurilor lor cu hidrogen (sub presiune).

Cu toate acestea, exeperimental se constată faptul că unele metale cu potenţiale de electrod negative (de exemplu : nichel, crom, etc.) reacţionează foarte greu cu acizii, comportare atribuită energiilor de activare mari ale reacţiilor respective. În alte cazuri, absenţa unei astfel de reacţii poate fi atribuită faptului că în urma reacţiei metalului cu acidul rezultă o sare greu solubilă, care acţionează ca un strat protector la suprafaţa metalului, împiedicînd atacarea mai departe a acestuia. De exemplu, plumbul nu reacţionează cu acidul sulfuric diluat deoarece sulfatul de plumb, care se formează în urma reacţiei :



$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$$

are rolul unui astfel de strat protector.

Pentru sistemul $1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$, variaţia potenţialului funcţie de concentraţia în ioni de hidrogen a soluţiei este dată de relaţia :

$$\varepsilon = 0{,}05916.10 \log (H_3O^+) \text{ sau } \varepsilon = -\,0{,}05916 \text{ pH}$$

Pe baza acestei relaţii se ajunge la concluzia că în apa pură (pH = 7) potenţialul unui electrod de hidrogen devine −0,414 V ca o consecinţă a scăderii concentraţiei ionilor de hidrogen faţă de soluţia acidă. Datorită acestui fapt este de aşteptat ca metalele mai puţin nobile decît cadmiul ($\varepsilon^\circ = -\,0{,}40$ V) să reducă ionii de hidrogen din apă la hidrogen elementar.

Cu toate acestea se constată faptul că multe metale ale căror potenţiale se încadrează în limitele menţionate, de exemplu magneziul, aluminiul, zincul, nu descarcă ionii de hidrogen ai apei. Această comportare este o consecinţă a faptului că hidroxidul greu solubil care se formează în urma reacţiei :



$$M + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + n/2H_2$$

se depune pe suprafaţa metalului şi acţionează ca un strat protector împiedicînd desfăşurarea mai departe a reacţiei. Dacă stratul protector de hidroxid este îndepărtat prin dizolvare, dezvoltarea de hidrogen continuă.

Metalele care formează hidroxizi ușor solubili, ca metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, reacționează energic cu apa cu dezvoltare de hidrogen.

Pe baza relației menționate mai sus se poate stabili că într-o soluție puternic alcalină (pH = 14) potențialul unui electrod de hidrogen devine − 0,828 V ca o consecință a scăderii concentrației ionilor de hidroniu. Datorită acestui fapt ar fi de așteptat ca toate metalele cu potențiale de electrod mai negative decît − 0,82 V să pună în libertate hidrogen dintr-o soluție alcalină.

Numărul acestor elemente este însă limitat la zinc și aluminiu ($\varepsilon^\circ = -1{,}22$ respectiv $-2{,}35$ V) ai căror hidroxizi se dizolvă în soluții puternic alcaline cu formarea unor hidroxocompuși solubili :



$$Al + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^- + 3e^-$$



$$Zn + 4OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^-$$

Astfel de reacții se produc cu atît mai ușor cu cît anionii complecși formați sînt mai stabili.

PROBLEME

1. Explicați de ce potențialul de electrod al cuplului Li/Li^+ este mai mare decît cel al cuplului Cs/Cs^+, în timp ce potențialul de electrod Be/Be^{2+} este mai mic decît cel al cuplului Ba/Ba^{2+}.

2. De ce ionul Mn(II) este mult mai slab reducător decît ionii Cr(II) și Fe(II), în soluție apoasă, deși cele trei elemente sînt vecine în sistemul periodic?

3. Comparați și explicați următoarele valori ale potențialelor de electrod standard și prevedeți capacitatea oxidantă a sistemelor respective :

		ε°(V)
a)	Mn^{2+}/Mn°	− 1,18
	MnO_4^-/Mn^{2+}	+ 1,52
	MnO_4^-/Mn°	+ 0,79
b)	Zn^{2+}/Zn°	− 0,763
	$[Zn(CN)_4]^{2-}/Zn^\circ$	1,26
c)	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+ 0,75
	FeF_6^{3-}/Fe^{2+}	+ 0,40

4. Ce diferențe puteți prevedea, pe baza interacțiunilor de polarizare, între proprietățile următorilor compuși :

a) $CaCl_2$ și $HgCl_2$; b) CaO și ZnO

c) NaOH și $Al(OH)_3$; d) $Mg(OH)_2$ și $Ba(OH)_2$

5. Cuprul metalic se dizolvă într-o soluție apoasă de KCN cu degajare de H_2. Dacă se adaugă un exces de KCN unei soluții de $CuSO_4$, se formează $(CN)_2$ iar din soluția rezultată nu se formează CuS la trecerea unui curent de H_2S. Explicați fenomenele descrise!

6. Analogi ai compușilor RuF_6, PtF_6, WCl_6, RuO_4 și OsO_4 nu sînt cunoscuți pentru metalele din aceleași grupe din seria 3*d*. Ce concluzii trageți de aici?

7. Ionii Cr(II) și Mn(III) au, ambii, configurația electronică d^4. Cum explicați atunci faptul că primul este un reducător puternic iar cel de al doilea este un oxidant?

CAPITOLUL 2

OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA METALELOR

2.1. METODE GENERALE DE OBȚINERE A METALELOR

2.1.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Marea majoritate a elementelor cu caracter metalic se găsesc în natură sub formă de combinații (minerale, minereuri). Un număr foarte mic de metale se găsesc în natură în stare nativă; dintre acestea unele (metalele platinice, aurul, argintul) apar în exclusivitate în această formă.

Se cunoaște o varietate foarte mare de minereuri sub forma cărora metalele apar în litosferă. Dintre acestea pe lîngă minereurile conținînd metale în stare nativă, pot fi menționate :

— minereuri oxidice : α-Fe_2O_3 (hematitul), Fe_3O_4 (magnetitul), $FeO(OH) \cdot aq$ (limonitul), α-Al_2O_3 (corindonul), SnO_2 (casiteritul), MnO_2 (piroluzitul), Mn_3O_4 (hausmanitul), TiO_2 în cele 3 modificații cristaline (rutil, brookit, anatas), Cu_2O (cuprit), ca și oxizii micști : $FeTiO_3$ (ilmenit), $MgAl_2O_4$ (spinel), $BeAl_2O_4$ (crisoberiliu) etc.;

— minereuri sulfuroase : PbS (galena), ZnS (sub forma celor două modificații : würtzita și blenda); FeS_2 (sub forma celor două modificații cristaline : pirita și marcasita), Cu_2S (calcozina), CuS(covelina), MoS_2 (molibdenit), $CuFeS_2$ (calcopirita), $CoAsS$ (cobaltina) etc.;

— minereuri alcătuite din compuși halogenați : CaF_2 (fluorina), Na_3AlF_6 (criolitul), $NaCl$ (sarea gemă), KCl (silvina), $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (carnalitul) etc.;

— minereuri de carbonați : $CaCO_3$ (sub forma celor două modificații cristaline : calcitul și aragonitul), $SrCO_3$ (stronționitul), $BaCO_3$ (witheritul), $PbCO_3$ (ceruzitul), $MgCO_3$ (magnezitul), $FeCO_3$ (sideritul), $MnCO_3$ (rodocrozitul), $ZnCO_3$ (smithsonitul), $Cu_2CO_3(OH)_2$ malachitul), $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ (azuritul), $CaMg(CO_3)_2$ (dolomitul) etc.;

— minereuri de sulfați : $SrSO_4$ (celestina), $BaSO_4$ (baritina), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gipsul), $CaSO_4$ (anhidritul), $PbSO_4$ (anglezitul) etc.;

— minereuri de silicați : $ZrSiO_4$ (zirconitul), $ThSiO_4$ (thoritul), Zn_2SiO_4 (willemitul) etc.;

— minereuri de diverse săruri ale oxoacizilor : cromați $PbCrO_4$ (crocoitul); molibdați $PbMoO_4$ (wulfenitul); wolframați $(Fe, Mn)WO_4$ (wolframitul), $CaWO_4$ (scheelitul); fosfați $(Ce)PO_4$ (monazitul), $Ca_5(PO_4)_3F$ (fluorapatita), $Ca_5(PO_4)_3Cl$ (clorapatita) etc.

O primă etapă în procesul obținerii metalelor din minereurile lor este prelucrarea acestora în vederea asigurării unui conținut optim în elementele utile. Acest lucru se poate realiza printr-o serie de metode de separare și concentrare, dintre care pot fi menționate :

— metoda gravitațională, care se bazează pe diferența în greutățile specifice ale mineralelor de separat;

— metoda magnetică care se bazează pe diferența de permeabilitate magnetică a diverselor minerale componente ale unui minereu, sau a mineralului față de steril;

— metoda electrostatică bazată pe diferența de conductibilitate electrică a componentelor dintr-un amestec. Pe această cale se pot separa mineralele cu conductibilitate mică de cele caracterizate printr-o conductibilitate electrică mare;

— metoda flotației, una dintre cele mai importante și mai răspîndite metode de separare și concentrare a mineralelor utile, se bazează pe diferența în proprietățile superficiale ale mineralelor de separat, ca și pe posibilitatea de a modifica aceste proprietăți prin folosirea unor substanțe, care după funcțiile pe care le îndeplinesc, pot fi:

— spumanți, substanțe organice, care formează și stabilizează spuma;

— colectori, substanțe organice care fixîndu-se la particulele de mineral, măresc caracterul hidrofob al acestora;

— depresanți, substanțe anorganice, în general săruri ale metalelor alcaline (cianuri, sulfuri, sulfiți, carbonați etc.), care au proprietatea de a face hidrofile particulele mineralului, impiedicînd astfel încorporarea lor în spumă;

— activanți, substanțe anorganice (Na_2S, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc.), care au proprietatea de a distruge efectul depresanților, redînd particulelor de mineral posibilitatea de a participa la procesul de flotație.

Obținerea metalelor în stare elementară din produșii lor naturali, în care acestea sînt conținute sub formă de ioni pozitivi, reprezintă în principiu o reacție de reducere.

Metodele generale de obținere a metalelor se deosebesc între ele în esență prin modul în care se realizează această reducere sau mai exact prin natura reducătorului. Pe baza acestui criteriu metodele generale de obținere a metalelor ar putea fi cuprinse în următoarele categorii:

— metode de reducere electrochimică;

— metode de reducere chimică;

— metode bazate pe descompunerea termică a unor combinații, (metodă care poate fi privită ca un proces redox intramolecular).

Fără îndoială că în cadrul fiecărei categorii de metode se cunosc mai multe variante determinate de natura elementului a cărui obținere se urmărește ca și de natura materiei prime de la care se pleacă.

Acest lucru conduce la concluzia că fiecare din metodele generale menționate mai sus se pot aplica în condiții foarte diferite de la un element la altul. De asemenea trebuie menționat faptul că pentru obținerea industrială a unor elemente se folosesc procedee speciale.

În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt aspectele cele mai generale ale metodelor menționate și vor fi ilustrate prin cîteva dintre cele mai reprezentative exemple.

2.1.2. OBȚINEREA METALELOR PRIN REDUCERE ELECTROCHIMICĂ

Obținerea metalelor prin reducere electrochimică are loc în timpul electrolizei soluțiilor sau topiturilor diverșilor compuși ai elementelor respective.

Prin reducerea electrochimică se obţin în general metalele active: alcaline, alcalino-pămîntoase şi metalele din grupa aluminiului. Aceste elemente cu potenţiale electrochimice negative mari formează oxizi greu de redus cu cărbune, iar în condiţii de temperatură ridicată există posibilitatea formării carburilor. Datorită acestui fapt obţinerea metalelor respective necesită folosirea unor agenţi reducători foarte puternici, din care cauză reducerea electrochimică reprezintă metoda cea mai indicată pentru obţinerea lor. Astfel de reacţii nu pot avea loc în soluţii apoase deoarece în aceste condiţii agentul reducător ar prefera hidrogenul înaintea metalului, din care cauză obţinerea acestor metale impune electroliza topiturilor unor săruri (cloruri, hidroxizi).

Pentru unele dintre aceste elemente, metalele alcaline, reducerea electrochimică realizată prin electroliza topiturilor reprezintă singura metodă de obţinere.

Electroliza topiturilor are loc în celule speciale confecţionate din oţel şi căptuşite cu materiale refractare.

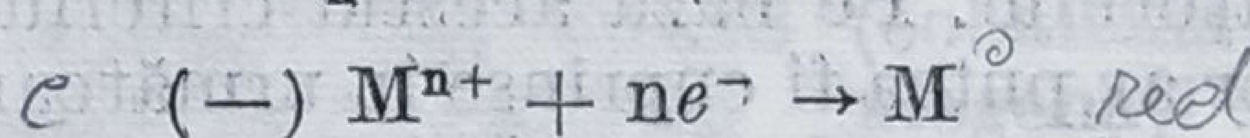
Pentru obţinerea industrială a sodiului metalic se supune electrolizei un amestec topit de clorură de sodiu şi clorură de calciu. Adausul de clorură de calciu are rolul de a determina o scădere a punctului de topire (clorura de sodiu se topeşte la 801°C în timp ce amestecul celor două cloruri se topeşte la 600°C).

Pentru obţinerea potasiului metalic se supune electrolizei un amestec topit de clorură şi fluorură de potasiu sau hidroxidul de potasiu topit. Acesta din urmă este preferat faţă de clorură deoarece electroliza hidroxidului implică mai puţine dificultăţi tehnice.

Reacţiile care au loc la electrozi în cazul electrolizei halogenurilor topite pot fi reprezentate prin ecuaţiile:



$$MCl_n \rightleftharpoons M^{n+} + nCl^-$$



$$(-)\ M^{n+} + ne^- \rightarrow M$$

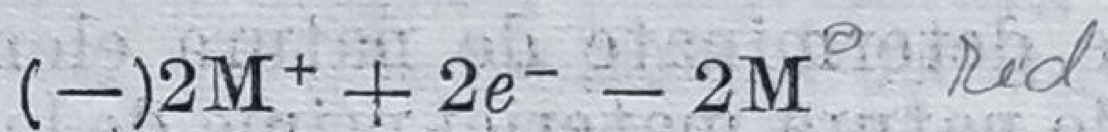


$$(+)\ nCl^- - ne^- \rightarrow n/2Cl_2$$

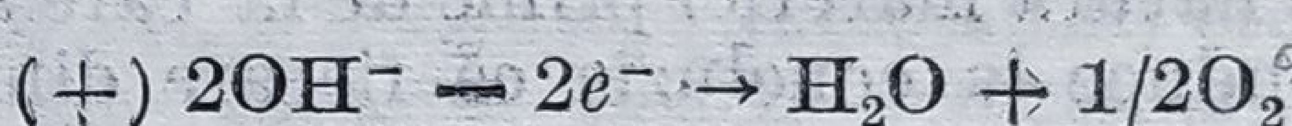
iar în cazul electrolizei hidroxizilor topiţi:



$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$



$$(-)2M^+ + 2e^- - 2M$$

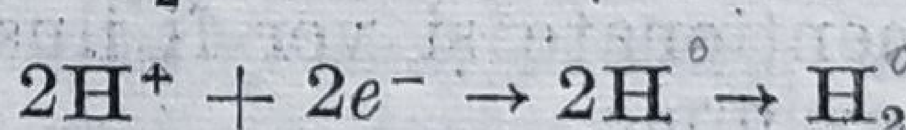


$$(+)\ 2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2$$

Apa rezultată se evaporă în parte, iar în parte suferă electroliză conform schemei:



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

În acest caz la anod se degajă oxigen iar la catod se depune metalul şi se degajă hidrogen.

Aluminiul nu poate fi obţinut prin electroliza clorurii de aluminiu topită deoarece aceasta nu conduce curentul electric (datorită caracterului ei pronunţat covalent) iar oxidul, Al_2O_3, are un punct de topire mult prea ridicat (2050°C). Datorită acestui fapt procedeul industrial pentru obţinerea aluminiului constă în electroliza unei soluţii de oxid de aluminiu

în criolit topit în prezență de fluorură de calciu (care determină scăderea punctului de topire al amestecului).

Mecanismul de obținere al aluminiului, prin electroliza unei astfel de topituri, este foarte complex, ceea ce explică faptul că deși aluminiul se obține industrial după acest procedeu de foarte multă vreme o serie de probleme, ca de exemplu procesele de la electrozi, influența anumitor compuși asupra desfășurării procesului n-au putut fi încă elucidate în mod satisfăcător.

Final la catod se descarcă ionii Al^{3+}, iar la anod se degajă oxigen, care consumă anozii, confecționați din cărbune, cu formare de dioxid de carbon.

Reducerea catodică realizată prin electroliza soluțiilor apoase permite obținerea în stare elementară numai a metalelor care sînt situate după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice. Dintre metalele active, situate înaintea hidrogenului în această serie, pot fi obținute pe această cale numai acelea care se caracterizează printr-o supratensiune mare cum sînt plumbul, nichelul, cadmiul și zincul.

2.1.3. OBȚINEREA METALELOR PRIN REDUCERE CHIMICĂ

Cele mai numeroase și în același timp cele mai utilizate metode de obținere a metalelor sînt acelea care se bazează pe reducerea chimică. Numărul mare de astfel de metode rezultă în primul rînd din varietatea relativ mare de reducători, care pot fi folosiți în acest sens, ca și din numărul mare de elemente care pot fi obținute pe această cale.

Obținerea metalelor prin reducere chimică se poate aplica în două variante și anume: reducerea pe cale uscată respectiv pe cale umedă, variante care vor fi prezentate în cele ce urmează în ordinea indicată.

Topirile reducătoare se efectuează în general în prezență de fondanți, substanțe care au rolul de a fixa sterilul sub formă de combinații, ușor fuzibile, cunoscute sub denumirea de sgură. Datorită diferenței mari de greutate specifică și insolubilității reciproce, sgura topită formează o fază distinctă, nemiscibilă cu metalul topit.

Alegerea fondanților se face funcție de caracterul acid sau bazic al sterilului și anume în cazul unui steril cu caracter acid se utilizează fondanți bazici cum sînt: piatră de var, dolomit etc., iar în cazul unui steril cu caracter bazic se folosesc fondanți acizi cum sînt: dioxid de siliciu, silicați acizi etc.

Drept reducători în aceste metode pot fi folosiți: carbonul, oxidul de carbon, hidrogenul, hidruri, metale. Folosirea ultimului tip de reducători, metalele, conduce la o variantă a metodei cunoscută sub denumirea de metalotermie.

Alegerea reducătorului se face în funcție de natura metalului ca și de temperatura la care are loc reducerea, deoarece reducătorul nu trebuie să se combine cu metalul care se obține.

Combinațiile frecvent folosite în reducerea chimică pe cale uscată sînt oxizii. Datorită acestui fapt dacă metalul respectiv se găsește în natură sub formă de sulfură sau carbonat, acestea se transformă în primul rînd în oxid (prin prăjirea sulfurii sau prin descompunerea termică a carbonatului). Principiul care stă la baza metodei de reducere chimică rezidă în faptul că reducătorul se caracterizează printr-o afinitate mai mare pentru oxigen decît metalul a cărui obținere se urmărește.

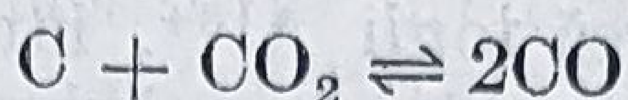
Obţinerea metalelor prin reducerea oxizilor lor cu cărbune este cel mai simplu şi cel mai vechi procedeu folosit în acest scop.

Pe această cale se pot obţine o serie de metale dintre care pot fi menţionate: fierul, cuprul, staniul, plumbul, zincul, conform reacţiei:



$$2MO + C \rightarrow 2M + CO_2$$

Dacă temperatura la care are loc reacţia este relativ ridicată se formează şi oxid de carbon, conform reacţiei:



$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

care acţionează de asemenea ca agent reducător faţă de oxidul metalic.

Pe această cale nu pot fi obţinute elementele: calciu, stronţiu, bariu, crom, wolfram, mangan, titan, zirconiu, deoarece acestea se combină cu agentul reducător cu formare de carburi.

Carbonul şi oxidul de carbon reprezintă de asemenea agenţii reducători pentru obţinerea fontelor din oxizii de fier în furnalele înalte, în prezenţă de fondanţi bazici sau acizi funcţie de natura mineralului folosit.

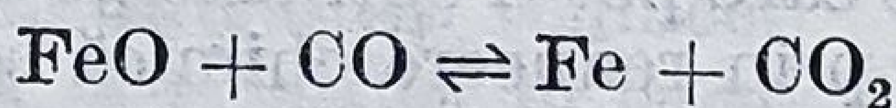
Astfel în prima zonă de reducere din partea superioară a cuptorului, la temperaturi cuprinse între 400 şi 650°C au loc reacţiile:



$$3Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$$



$$Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$$



$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

iar în cea de a doua zonă de reducere, la temperaturi cuprinse între 650 şi 950°C, are loc reducerea directă a oxizilor de fier cu cocs:



$$FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO$$

Un alt reducător mult întrebuinţat în obţinerea metalelor este hidrogenul. Un număr mare de metale pot fi obţinute prin încălzirea oxizilor lor într-o atmosferă de hidrogen, după cum indică reacţiile de mai jos:



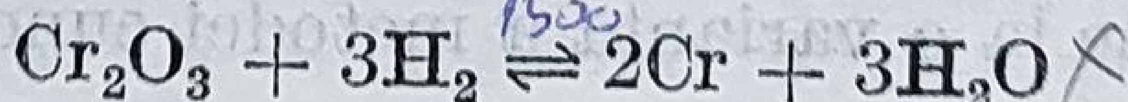
$$Ag_2O + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2O$$



$$CuO + H_2 \rightleftharpoons Cu + H_2O$$



$$WO_3 + 3H_2 \rightleftharpoons W + 3H_2O$$

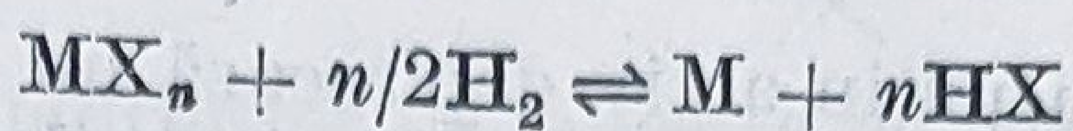


$$Cr_2O_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Cr + 3H_2O$$

Temperatura la care are loc reducerea variază în limite foarte mari funcţie de natura oxidului şi anume reducerea are loc la o temperatură cu atît mai joasă cu cît căldura de formare a oxidului este mai mică. Astfel, oxidul de argint, Ag_2O, este redus de hidrogen chiar la temperatura camerii, oxidul de cupru, CuO, la 200°C, iar oxidul Cr_2O_3 la 1500°C. Oxizii caracterizaţi prin călduri de formare mari nu pot fi reduşi pe această cale în vederea obţinerii metalului.

Hidrogenul poate funcţiona ca agent reducător şi faţă de alte combinaţii ale metalelor de exemplu halogenuri (GeX_4, $CrCl_3$, MnX_2 etc.),

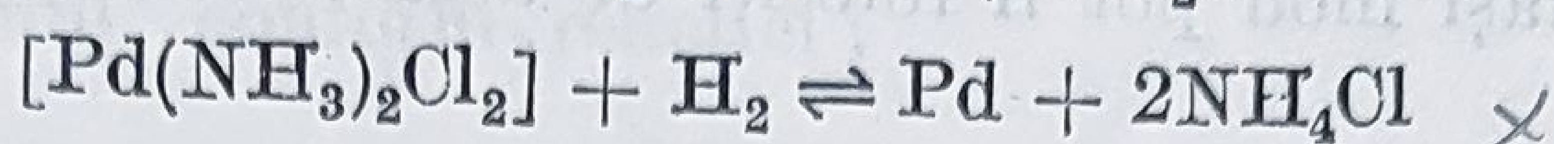
sulfuri sau combinații complexe (în special metalele din grupa VIII-B), după cum indică reacțiile de mai jos:



$$MX_n + n/2H_2 \rightleftharpoons M + nHX$$



$$Re_2S_7 + 7H_2 \rightleftharpoons 2Re + 7H_2S$$



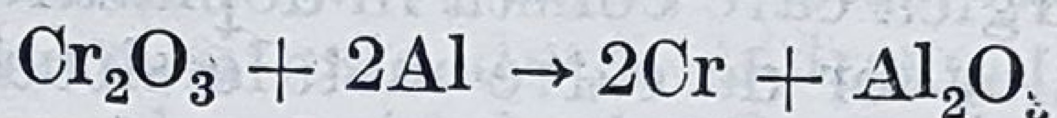
$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2 \rightleftharpoons Pd + 2NH_4Cl$$

Un loc deosebit printre metodele de reducere chimică îl ocupă reducerea metalotermică, în care drept agenți reducători sînt folosite metalele active ca: aluminiul, magneziul, sodiul, calciul etc. Pot fi reduși pe această cale oxizi, sulfuri, halogenuri etc.

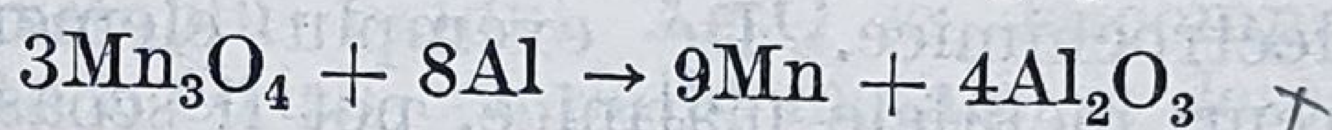
Metalotermia este un procedeu folosit în general pentru obținerea unor metale în stare pură. De exemplu vanadiul, cromul, manganul și fierul pot fi obținute în stare pură folosind aluminiul ca reducător (aluminotermia). Reacția are loc cu degajare mare de căldură, metalul separîndu-se în stare topită. Reacțiile care au loc sînt:



$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$



$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$



$$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$$

Datorită căldurii de formare mari a oxizilor lor elemente cum sînt calciul, magneziul, aluminiul pot pune în libertate din combinațiile lor (oxizi, carbonați etc.) chiar metalele foarte active, metale alcaline și alcalino-pămîntoase. Pe această cale cesiul și rubidiul pot fi obținute din carbonații lor (care reacționează mai blînd decît oxizii) prin încălzire cu magneziul; bariul metalic se poate obține prin reducerea oxidului BaO cu calciu:

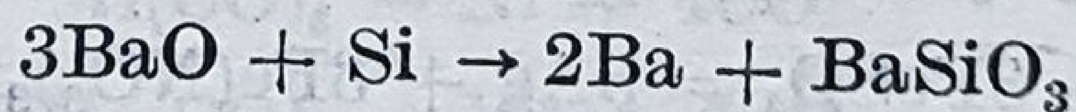


$$Rb_2CO_3 + Mg = MgO + CO_2 + 2Rb$$

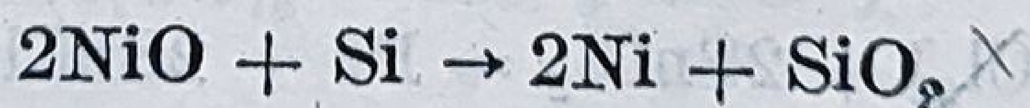


$$BaO + Ca = Ba + CaO$$

Drept reducător în reacții de tipul celor menționate mai sus poate fi folosit și siliciul elementar, silicotermia fiind importantă în obținerea unor metale ca: Mo, W, Ni, Ca, Ba, Li etc.



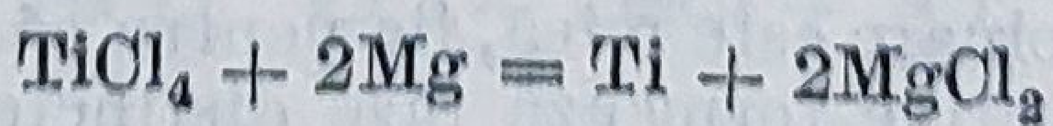
$$3BaO + Si \rightarrow 2Ba + BaSiO_3$$



$$2NiO + Si \rightarrow 2Ni + SiO_2$$

În procedeul metalotermic pot fi folosite în afară de oxizi și alte combinații ale metalelor în special halogenuri. În acest caz reducătorul trebuie să fie mai ușor oxidabil decît metalul a cărui obținere se urmărește.

Reducerea metalotermică a halogenurilor prezintă interes în obținerea industrială a unor metale ca: titan, zirconiu, hafniu, vanadiu și uraniu:



$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$



$$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$$

O reacţie de acelaşi tip este şi următoarea :



$$2CsCl + Ca \rightleftharpoons CaCl_2 + 2Cs$$

în care un metal mai puţin activ deplasează un metal mai activ. Faptul că o astfel de reacţie are loc este atribuit probabil volatilităţii cesiului.

În acelaşi mod pot fi folosiţi de asemenea halogeno-complecşii, de exemplu :



$$K_2[BeF_4] + 2Na \rightarrow Be + 2NaF + 2KF$$



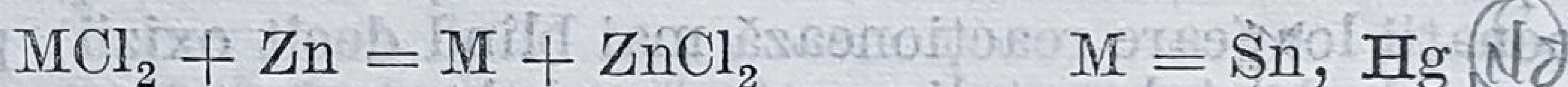
$$K_2[MF_6] + 4Na \rightarrow M + 2KF + 4NaF \ (M = Ti, Zr, Hf)$$

Obţinerea metalelor prin reducere chimică se poate realiza şi pe cale umedă, folosind soluţii apoase ale sărurilor metalelor respective iar drept reducători metale mai active sau alţi agenţi reducători, dintre care pot fi menţionaţi : peroxidul de hidrogen în mediu alcalin, săruri ale fierului divalent, aldehida formică, glucoza, diclorura de staniu, hidrazina, hidroxilamina etc.

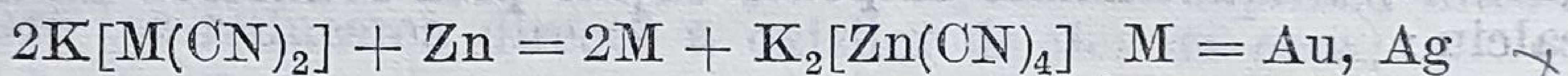
Dintre acestea poate fi menţionată în primul rînd metoda cimentării, o metodă hidrometalurgică care constă în deplasarea unor metale din soluţiile apoase ale sărurilor lor de către metale situate înaintea lor în seria potenţialelor electrochimice. De exemplu elementele : cupru, staniu, argint, aur, mercur, metalele platinice, pot fi scoase din soluţiile apoase ale sărurilor lor de către elemente care le preced în serie, după cum indică reacţiile de mai jos :



$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$



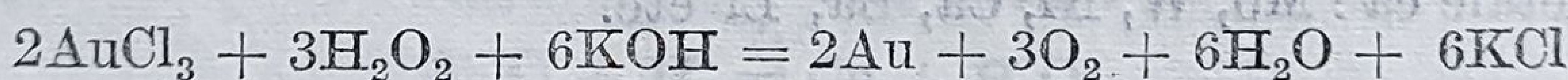
$$MCl_2 + Zn = M + ZnCl_2 \qquad M = Sn, Hg$$



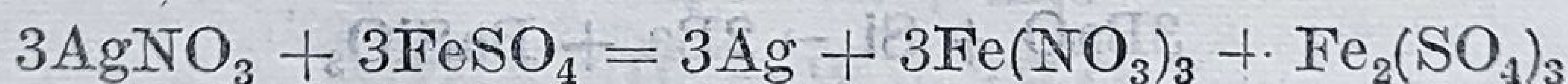
$$2K[M(CN)_2] + Zn = 2M + K_2[Zn(CN)_4] \quad M = Au, Ag$$

Cea mai frecvent folosită dintre variantele menţionate mai sus este deplasarea aurului şi argintului din soluţiile de cianuri alcaline unde acestea există sub formă de specii complexe $[M(CN)_2]^-$ de către zinc metalic.

Posibilitatea folosirii în acest scop a celorlalţi reducători menţionaţi poate fi ilustrată prin reacţiile :



$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 3O_2 + 6H_2O + 6KCl$$



$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 = 3Ag + 3Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3$$



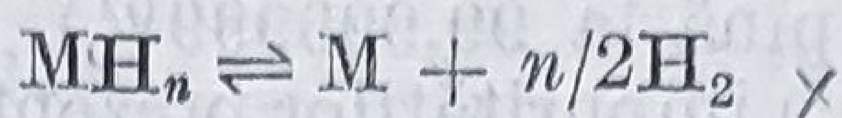
$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = Pt + 2SnCl_4 + 2HCl$$

2.1.4. OBŢINEREA METALELOR PRIN DESCOMPUNERE TERMICĂ

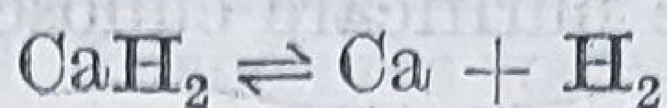
Descompunerea termică a combinaţiilor chimice poate reprezenta o metodă de obţinere a metalelor în condiţiile în care la răcire elementele componente nu se recombină, fie datorită faptului că la această temperatură viteza de recombinare este mică, fie pentru că elementele componente ale combinaţiei respective formează faze distincte de exemplu solid-gaz, lichid-gaz, ceea ce permite separarea uşoară a metalului.

Dintre combinațiile care pot fi folosite ca materie primă pentru obținerea metalelor prin această metodă pot fi menționate: hidrurile, oxizii, halogenurile, combinațiile complexe (carbonili metalici, halogeno-complecși etc.).

Astfel majoritatea hidrurilor metalice se descompun la încălzire la temperaturi care depind de natura metalului, cu degajare de hidrogen și separarea metalului, conform reacției:

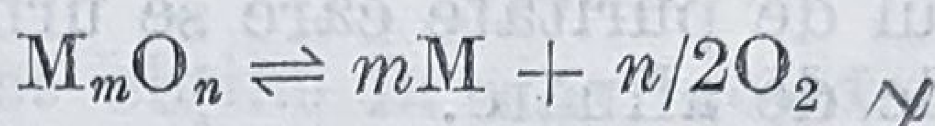


$$MH_n \rightleftharpoons M + n/2H_2$$



$$CaH_2 \rightleftharpoons Ca + H_2$$

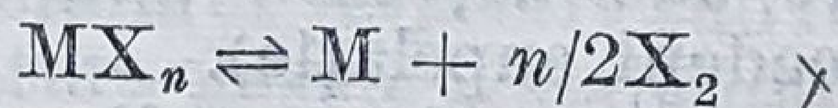
Oxizii reprezintă altă categorie de substanțe care pot fi folosite la obținerea metalelor prin descompunere termică, conform reacției:



$$M_mO_n \rightleftharpoons mM + n/2O_2$$

Cei mai indicați pentru a fi folosiți în acest scop sînt oxizii caracterizați prin călduri de formare relativ mici, dintre care trebuie indicați în primul rînd oxizii metalelor situate după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice. (De exemplu oxidul Ag_2O se descompune la 182°C; oxidul HgO la 480°C etc.). Oxizii celorlalte metale se descompun la temperaturi relativ ridicate (cuprinse între 1200 și 3000°C).

Halogenurile unor metale cum sînt: paladiu, platină, molibden, tantal, reniu, se descompun relativ ușor conform reacției:

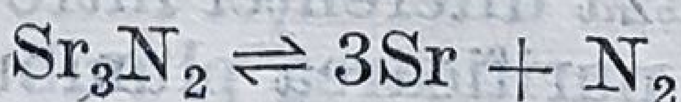


$$MX_n \rightleftharpoons M + n/2X_2$$

Azidele și azoturile metalice pot fi folosite pentru obținerea metalelor de puritate avansată:

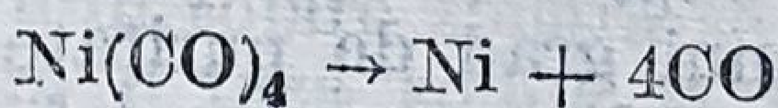


$$Pb(N_3)_2 \rightleftharpoons Pb + 3N_2$$



$$Sr_3N_2 \rightleftharpoons 3Sr + N_2$$

Dintre combinațiile complexe, metalcarbonilii reprezintă materia primă pentru obținerea unor metale



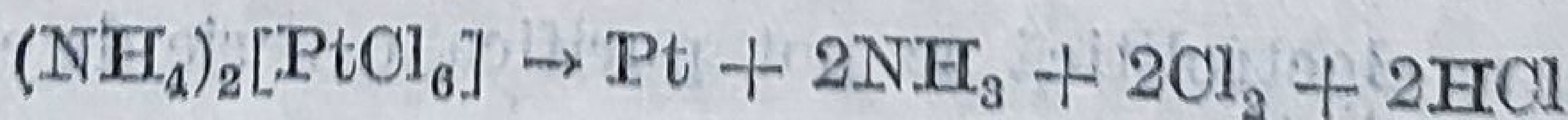
$$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4CO$$



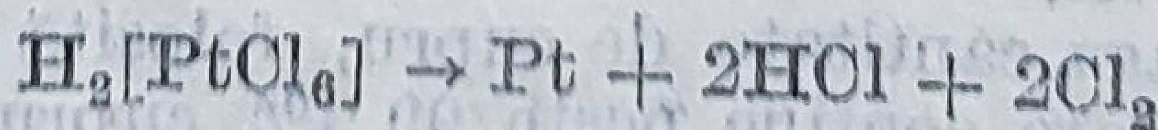
$$Mo(CO)_6 \rightarrow Mo + 6CO$$

sub formă de pulberi foarte active și de puritate înaltă, la temperaturi relativ scăzute.

În același scop pot fi folosiți halogeno-complecșii metalelor, în special ai celor platinice. Reacțiile:



$$(NH_4)_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2NH_3 + 2Cl_2 + 2HCl$$



$$H_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2HCl + 2Cl_2$$

prezintă un interes deosebit din punct de vedere practic.

2.2. PURIFICAREA METALELOR

Prin toate procedeele menţionate mai sus nu se obţin metale în stare pură, ci acestea conţin o serie de impurităţi, metalice sau nemetalice, funcţie de procedeul folosit.

După cum se ştie, tehnica modernă, în general, domeniul electronic şi nuclear, în special, solicită în măsură din ce în ce mai mare metale de înaltă puritate (99,999 pînă la 99,999999%).

Pentru îndepărtarea impurităţilor prezente în metalele brute, acestea sînt supuse unor operaţii de purificare cunoscute în metalurgie sub denumirea de afinare şi rafinare.

Metodele de afinare conduc în general la metale pure iar cele de rafinare la metale de înaltă puritate.

În funcţie de natura metalului, a impurităţilor pe care acesta le conţine ca şi a gradului de puritate care se urmăreşte să se realizeze, se folosesc diferite metode de afinare.

Dintre procedeele cele mai frecvent întrebuinţate trebuie menţionată în primul rînd „oxidarea". Această metodă se poate aplica în condiţiile în care impurităţile prezente în metalul care urmează să fie purificat se caracterizează prin potenţiale de ionizare mai reduse decît metalul însăşi. În acest caz impurităţile sînt oxidate cu ajutorul oxigenului din aer sau a unor substanţe cu caracter oxidant. Operaţia se execută în cuptoare speciale.

Pe această cale se poate îndepărta de exemplu fierul şi zincul din cupru brut dar nu se pot îndepărta aurul şi argintul. Prin oxidarea impurităţilor însoţitoare sub acţiunea unui curent de aer cald se pot purifica Au şi Ag (procedeul cupelaţie).

Transformarea fontei în oţel se realizează prin oxidarea impurităţilor (C, Mn, Si, P şi S) şi eliminarea lor sub formă de gaze (CO, CO_2) sau sub formă de sgură (convertizarea).

Un alt procedeu de purificare a metalelor constă în separarea componentelor unui aliaj pe baza diferenţei între temperaturile lor de solidificare. De exemplu pentru purificarea plumbului, produsul brut se încălzeşte la temperatură uşor superioară punctului de topire al plumbului pur. În aceste condiţii plumbul se topeşte în timp ce impurităţile (Cu, Zn etc.), caracterizate prin temperaturi de topire mai ridicate, rămîn în stare solidă şi se ridică la suprafaţa băii putînd fi uşor îndepărtate.

Pentru realizarea unui grad de puritate avansat se apelează la o serie de metode de rafinare, dintre care pot fi menţionate:

— electroliza cu anod solubil;
— descompunerea termică a unor combinaţii;
— disproporţionarea;
— topirea zonară;
— distilarea în vid;

care pot fi aplicate separat, prin repetare de mai multe ori, sau pot fi combinate.

Prin rafinare electrolitică se pot purifica o serie de elemente printre care Cu, Ag, Au, şi Al.

Aproape întreaga cantitate de cupru, folosită în tehnică este cupru rafinat electrolitic, care conţine peste 99,9% cupru. Electroliza se efectuează în condiţiile în care trec în soluţie, din plăcile anodice numai ionii de cupru şi ionii impurităţilor metalice (Fe, Zn, Ni, Co) care se găsesc

înaintea cuprului în seria tensiunilor electrochimice. La catod se descarcă însă numai ionii de cupru, potențialele de descărcare ale celorlalți ioni fiind mai ridicate, aceștia rămîn în soluție. Celelalte impurități (Ag, Au, Pt, Se) prezente în plăcile anodice de cupru se depun pe fundul băii de electroliză, formînd așa numitul nămol anodic, care constituie o sursă importantă pentru obținerea acestor elemente.

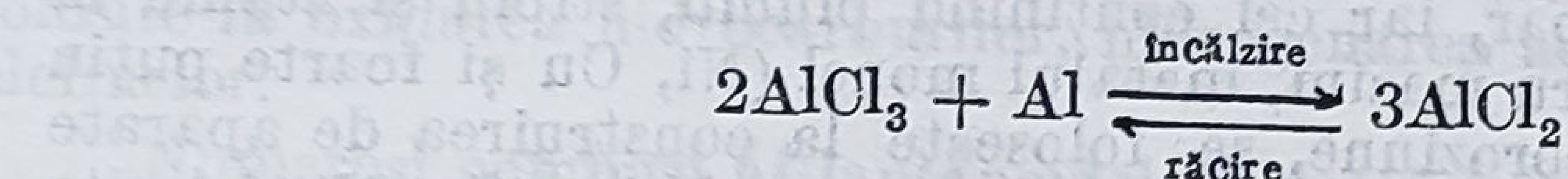
Dintre metodele de purificare bazate pe descompunerea termică a unor combinații, trebuie menționată în primul rînd disocierea termică a iodurilor volatile (procedeul van Arkel și De Boer). În acest procedeu iodura se formează în vasul de reacție, în care se introduce metalul care urmează să fie purificat și iod. Disocierea iodurii are loc în contact cu un filament metalic (de wolfram) dispus în interiorul vasului și încălzit electric. Metalul se depune pe filament iar vaporii de iod reacționează cu o nouă cantitate de metal, pînă la consumarea întregii cantități supusă purificării.

Pe această cale se pot obține în stare foarte pură metale ca : Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, U etc.

O serie de metale se pot obține sub formă de pulberi fine, foarte active și de puritate excepțională prin descompunerea termică a metalcarbonililor respectivi.

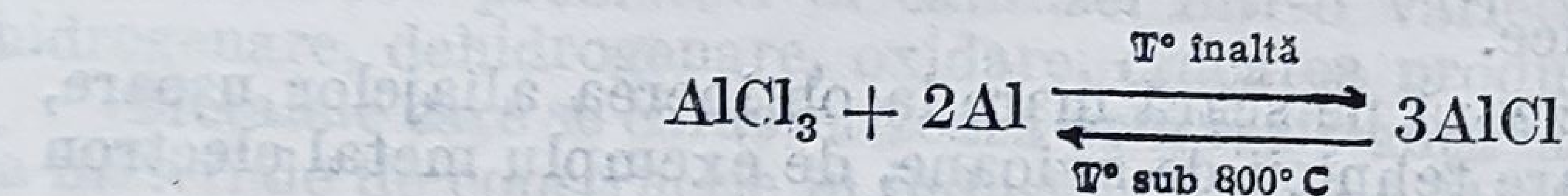
Astfel Mo, W, Re, Ni de înaltă puritate se pot obține prin descompunerea termică, la temperaturi relativ scăzute a compușilor $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$ și respectiv $Ni(CO)_4$.

Metoda disproporționării se bazează pe proprietatea halogenurilor unor metale ca aluminiu, galiu, indiu, zirconiu etc., de a forma la temperaturi înalte, în prezența metalului respectiv sub formă de pulbere, halogenuri inferioare. La temperatura obișnuită stabilitatea acestora este atît de redusă încît se descompun cu separarea de metal extra pur. De exemplu :



$$2AlCl_3 + Al \underset{\text{răcire}}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftarrows}} 3AlCl_2$$

sau



$$AlCl_3 + 2Al \underset{T^\circ \text{ sub } 800^\circ C}{\overset{T^\circ \text{ înaltă}}{\rightleftarrows}} 3AlCl$$

Purificarea metalelor prin topire zonară se bazează în principiu pe repartiția impurităților între o fază solidă și una lichidă a metalului. Practic aceasta se realizează prin topirea unei zone înguste dintr-o bară metalică și deplasarea lentă a acesteia de-a lungul barei (prin deplasarea sursei de încălzire), astfel încît să coexiste în permanență o fază solidă și una lichidă.

În funcție de coeficientul de repartiție al impurităților acestea se pot acumula în faza lichidă și înaintează împreună cu aceasta, sau în faza solidă. După repetarea acestei operații de un număr oarecare de ori la un capăt al barei se obține o zonă pură iar la celălalt capăt se acumulează impuritățile. Extremitatea barei la care s-au concentrat impuritățile se îndepărtează.

Prin topire zonară se pot obține în stare de puritate avansată o serie de elemente dintre care pot fi menționate : Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, W, Re, Fe, Co, actinidele etc.

Purificarea metalelor prin distilare se bazează pe diferența în tensiunile de vapori ale acestora. Pentru a evita oxidarea metalului după distilare, operația se efectuează în vid sau în atmosferă de gaz inert.

Pe această cale pot fi purificate în special metale cu puncte de fierbere relativ joase cum sînt : mercurul, sodiul, potasiul, rubidiul, cesiul etc. Prin distilare în vid poate fi purificat de asemenea stronțiul și bariul brut, la temperaturi mai ridicate (1000 respectiv 1200°C).

2.3. ÎNTREBUINȚĂRI ALE METALELOR

Elementele cu caracter metalic și compușii lor cunosc o gamă foarte largă de aplicații, de la medicamente la construcții de reactoare nucleare unele metale situîndu-se printre cele mai valoroase materiale solicitate de tehnica modernă.

Fără pretenția unei cuprinderi în totalitate, în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante domenii de aplicare a metalelor și într-o măsură mai mică a compușilor lor, folosind pentru ilustrare cele mai reprezentative elemente.

Dintre cele mai importante domenii de aplicare a metalelor trebuie menționată în primul rînd industria metalurgică la obținerea aliajelor sau ca dezoxidanți, desulfuranți respectiv degazanți.

Marea majoritate a metalelor intră în compoziția aliajelor, materiale mult apreciate în special pentru proprietățile lor mecanice deosebite. Dintre acestea cele mai frecvent folosite sînt : alamele (Cu, Zn), bronzurile (Cu, Sn), duraluminiu (Al, Cu, Mg, Mn), care datorită rezistenței mecanice mari este folosit la construcția avioanelor și a unor piese mult solicitate mecanic; aliajul conținînd plumb și stibiu se folosește la turnarea literelor de tipar, iar cel conținînd plumb, stibiu și staniu la turnarea de lagăre pentru mașini, metalul monel (Ni, Cu și foarte puțin Mn și Fe) rezistent la coroziune, se folosește la construirea de aparate necesare industriei chimice, nichelina și constantanul sînt (Cu, Ni) folosite pentru rezistențe electrice.

Magneziul se utilizează pe scară mare la obținerea aliajelor ușoare, cu duritate mare necesare tehnicii de avioane, de exemplu metal electron (peste 90% Mg restul Al, Zn, Cu, Mn și Si).

Elementele galiu, indiu, taliu și cadmiu intră în compoziția unor aliaje ușor fuzibile.

Aliajele de sodiu și potasiu, lichide la temperatura ambiantă, se întrebuințează în locul mercurului în termometre pentru măsurarea temperaturilor ridicate, sau ca lichid de răcire în reactoare nucleare.

Aliajele care pe lîngă elemente cum sînt Cu, Ni, Co, conțin cantități mici de lantanide, se caracterizează prin proprietăți deosebite. Astfel aliajul conținînd Al și Ce se folosește la fabricarea pieselor foarte rezistente la ruperi la temperaturi ridicate.

Un număr mare de elemente (Cr, Mo, W, Ti, Co etc.) intră în compoziția unor oțeluri speciale cărora le conferă proprietăți mecanice deosebite (duritate mare chiar la temperatură ridicată, elasticitate, rezistență la rupere și față de coroziune); uneori fiind suficient un adaos foarte mic de metal (0,1%). Datorită durității lor mari aceste oțeluri se folosesc la confecționarea sculelor pentru prelucrarea metalelor.

Aliajele pe bază de metale platinice se folosesc pentru măsurarea temperaturilor (termocuple Ir—IrRh, PtRh—Pt).

O serie de elemente cu caracter metalic sau aliajele acestora sînt folosite ca dezoxidanţi şi desulfuranţi în metalurgia unor elemente şi mai ales a fierului pentru îmbunătăţirea calităţii fontei şi a oţelului. În acest sens pot fi menţionate elementele lantanoide zirconiul, manganul, ferotitanul etc.

Oxizii şi sulfurile care se formează în aceste condiţii sînt produşi refractari şi foarte puţin solubili în baia topită, cu o densitate inferioară aceleia a fierului, ceea ce permite eliminarea lor în zgură.

Unele elemente (Ti, Zr, Mn etc.) sînt folosite ca degazanţi pentru înlăturarea porozităţii, prin fixarea unor elemente ca azot, hidrogen etc., sub formă de compuşi greu solubili, care se separă sub formă de zgură.

Elemente ca Na, Mg, Co, Al se folosesc ca reducători în procese metalotermice.

Un alt domeniu în care metalele îşi găsesc o gamă foarte variată de aplicaţii este industria chimică.

Metale ca atare sau aliaje ale acestora sînt folosite drept catalizatori într-o varietate mare de procese chimice. În acest sens pot fi menţionate metalele platinice, Pd, Pt, Os şi Ir sub formă coloidală folosite la fabricarea H_2SO_4, oxidarea NH_3, obţinerea unor vitamine; Ni în stare fin divizată folosit pe scară largă drept catalizator în reacţii de hidrogenare; Mo catalizator într-o diversitate de procese chimice (oxidare, hidrogenare, dehidrogenare, polimerizare, condensare etc.); Cr sub formă de pulbere fină (în reacţia de reducere a CO_2 cu H_2, de obţinere a CS_2); Co intră în compoziţia unor catalizatori pentru hidrogenarea şi desulfurarea uleiurilor. Dintre aliaje pot fi menţionate: aliajul Pt—Cr pentru reacţia de transformare a NH_3 în oxizi de azot ca şi aliajele Pt—Pd şi Pt—Os folosite la oxidarea hidrocarburilor, hidrogenarea acetonei, polimerizarea olefinelor.

Numeroşi compuşi ai lantanoidelor sînt folosiţi de asemenea drept catalizatori sau promotori ai catalizei într-o varietate mare de procese (hidrogenare, dehidrogenare, oxidare, cracarea produselor petroliere etc.).

Metalele care se caracterizează prin rezistenţă la coroziune se folosesc ca materiale de construcţie în industria chimică. Astfel niobiul şi tantalul sînt folosite la construirea unor accesorii care funcţionează în medii foarte corozive. Tantalul poate înlocui platina pentru confecţionarea unor ustensile de laborator (creuzete, capsule, nacele etc.).

Datorită conductibilităţii sale termice mari cuprul este folosit la confecţionarea de conducte, cabluri electrice, diferite aparate şi instalaţii industriale.

Unele metale cum sînt cromul, nichelul, argintul, zincul şi staniul se folosesc la protejarea altor metale faţă de coroziune, prin acoperirea lor cu un strat subţire (cromare, nichelare, argintare, zincare, stanare). Astfel, prin zincare se acoperă tabla, sîrma şi ţevile de oţel.

Datorită punctului de topire foarte ridicat şi a presiunii de vapori foarte scăzută, chiar la temperaturi foarte înalte, wolframul este metalul cel mai indicat pentru fabricarea filamentelor folosite în lămpile cu incandescenţă.

Unele metale ca atare sau sub formă de compuşi cunosc în momentul de faţă largi posibilităţi de aplicare în industria sticlei, mai ales a

varietăților speciale de sticle. Astfel folosind lantanoide sau compuși ai acestora se poate realiza :

— obținerea de sticle absorbante pentru anumite domenii spectrale, folosite la obținerea lentilelor speciale, a filtrelor pentru diverse instrumente optice ;

— decolorarea sticlei industriale (CeO_2) ;

— obținerea unei game foarte variate de sticle colorate (Pr, Nd), care se caracterizează printr-o claritate deosebită ;

— lustruirea sticlelor speciale, a lentilelor, oglinzilor etc.

Datorită luciului său puternic și persistent indiul este folosit la fabricarea oglinzilor pentru reflectoare puternice. În același sens poate fi folosit cromul și rodiul.

În tehnica măsurării temperaturilor trebuie menționat pe lîngă mercur și galiu, care se folosește la umplerea termometrelor pentru temperaturi ridicate (1000°C), datorită punctului de topire coborît (29,8°C) și punctului de fierbere ridicat (2070°C) ca și unei dilatări destul de uniforme la încălzire.

Datorită rezistenței mari la temperaturi ridicate a metalelor platinice și a aliajelor lor, acestea se folosesc sub formă de termocupluri la determinarea temperaturilor ridicate.

Dintre domeniile care pînă în momentul de față prezintă o importanță științifică poate fi menționată folosirea unor compuși ai lantanoidelor (compuși de Gd) pentru realizarea unor temperaturi foarte scăzute, foarte aproape de zero absolut (0,0002 K).

Unele metale își găsesc aplicații importante în tehnica nucleară. Astfel, datorită rezistenței mecanice bune, a rezistenței mari la coroziunea chimică ca și a secțiunii de captură foarte mică pentru neutronii termici, zirconiul pur se folosește ca material de construcție a reactoarelor, fiind superior magneziului, aluminiului, beriliului. În același scop se poate folosi și niobiul.

Plumbul se folosește la confecționarea ecranelor de protecție contra radiațiilor X și a containerelor pentru substanțe radioactive ; iar beriliul la fabricarea ferestrelor pentru tuburile de raze X, deoarece acest element se caracterizează prin cea mai joasă putere de oprire pe unitatea de masă.

Proprietatea unor metale ca potasiul și mai ales cesiul de a emite ușor electroni sub acțiunea radiațiilor din domeniul vizibil stă la baza folosirii lor la fabricarea celulelor fotoelectrice.

Datorită proprietăților lor elemente ca titanul, zirconiul, hafniul reprezintă metale ale tehnicii moderne fiind folosite în turboreactoare, rachete etc.

Datorită faptului că aliajele metalelor platinice (de exemplu Ir—Pt) se caracterizează printr-o rezistență mecanică mare, stabilitate foarte mare față de oxidare și prin conservarea dimensiunilor se folosesc la confecționarea etaloanelor pentru măsuri și greutăți.

Indiul de mare puritate (99,999%) precum și aliajele sale cu germaniul și cantități mici de galiu și aluminiu sînt folosiți în tehnica semiconductorilor.

Sînt semnalate de asemenea aplicații pentru izotopii radioactivi ai unor metale. Astfel se menționează posibilitatea de folosire a radiațiilor γ emise de izotopii unor lantanoide (170—Tm, 155—Eu și 144—Ce) în scopuri medicale și în defectoscopie.

Izotopul 60—Co este folosit ca sursă de radiaţii γ pentru tratarea tumorilor canceroase precum şi în industria textilă pentru controlul şi supravegherea automată a procesului de colorare.

PROBLEME

1. Indicaţi metoda de obţinere a zincului pornind de la $ZnCO_3$.
2. Următorii oxizi se caracterizează prin valori mari ale căldurilor de formare:



B_2O_3 : $\Delta H_f = -306{,}1$ kcal/mol



Al_2O_3 : $\Delta H_f = -400{,}0$ kcal/mol



La_2O_3 : $\Delta H_f = -430{,}5$ kcal/mol

Ce importanţă prezintă aceste valori pentru obţinerea metalelor prin procedeul metalotermiei?

3. Indicaţi metoda de obţinere a cromului pornind de la $K_2Cr_2O_7$.
4. Ce condiţie trebuie să îndeplinească iodurile metalice pentru purificarea metalelor prin metoda van Arkel — De Boer?

CAPITOLUL 3

CARACTERIZAREA METALELOR ÎN FUNCȚIE DE STRUCTURA LOR ELECTRONICĂ

Prezentarea în scop didactic a chimiei metalelor ridică o problemă care, în ultima vreme, este analizată foarte atent: în măsura în care aspectele pur descriptive, ca număr de reacții și detalii experimentale, sînt mai restrînse, lăsînd loc aspectelor celor mai generale, în scopul de a forma în primul rînd gîndirea științifică a studenților, care este modalitatea cea mai adecvată de a prezenta proprietățile elementelor și ale combinațiilor lor?* Prezentările tradiționale, ținînd pasul, desigur, cu rezultatele cercetărilor moderne, urmează o descriere a metalelor și combinațiilor lor determinată în special de structura pe verticală a sistemului periodic, respectiv pe grupe (de tip A și B). Un alt punct de vedere, ilustrat și de cartea de față, este acela în care prezentarea metalelor și a combinațiilor lor este privită ca o consecință a structurii lor electronice, respectiv a stratului în curs de completare. Desigur, structura sistemului periodic este legată direct de particularitățile stratului de valență, dar o serie de proprietăți ale metalelor și compușilor lor susțin clasificarea în metale de tip *s*, *p*, *d*, *f*, clasificare care grupează elementele cu caracter metalic după o serie de tendințe generale care vor fi analizate în subcapitolele următoare.

3.1. GENERALITĂȚI

O serie de particularități ale fiecărei categorii de metale (elemente de tip *s*, *p*, *d* sau *f*) dintre care pot fi menționate:

— diferența de două unități între stările de oxidare posibile pentru metalele de tip *p*;

— starea de oxidare +2, caracteristică și comună, pentru metalele 3*d* (cu excepția scandiului);

— starea de oxidare +3 caracteristică metalelor 4*f*;

— formarea de compuși carcteristic colorați de către elementele *d* și *f*;

— formarea de combinații complexe stabile și extrem de numeroase de către metalele *d*,

impun analiza atentă a particularităților structurii electronice. Dintre acestea, în cele ce urmează vor fi analizate: efectul distribuției radiale a

---

* Mai există o întrebare, ridicată, de data aceasta, din rîndul studenților: cîte exemple de ecuații ale reacțiilor chimice trebuie reținute? De fapt, întrebarea nu este pusă corect astfel, iar scopul manualelor de chimie este, în clipa de față, altul — acela de a face să se înțeleagă comportarea chimică generală a unei clase de substanțe sau a elementelor dintr-o grupă a sistemului periodic.

electronilor asupra disponibilității acestor electroni pentru interacțiunea chimică și efectul ecranării unui electron față de nucleu de către ceilalți electroni, respectiv creșterea specifică a sarcinii nucleare efective de-a lungul seriilor de metale.

Funcția de undă pentru un electron într-un orbital hidrogenoid are forma generală:

$$\psi_{n,l,m} = N R_{nl}(r)\, \Omega_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{3.1}$$

unde N reprezintă factorul de normare, R_{nl} partea radială iar $\Omega_{l,m}(\theta, \varphi)$ reprezintă partea angulară a funcției de undă.

Pentru chimiști, în primul rînd în scopul înțelegerii dirijării spațiale a legăturilor, prezintă un interes deosebit funcțiile cu semnificație fizică directă, obținute pe seama funcțiilor de tipul (3.1).

Funcția densitate de probabilitate, $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$ sau $\psi.\psi^*(r, \theta, \varphi)$, reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în punctul de coordonate (r, θ, φ) și se exprimă în unitate de 1/volum*.

Prin integrare, pe întreg spațiul, a funcției densitate de probabilitate, se obține probabilitatea totală a prezenței electronului în spațiu, respectiv 1:

$$\int \psi^* \cdot \psi(r, \theta, \psi)\, d\tau = 1. \tag{3.2}$$

Dacă se exprimă elementul de volum în coordonate polare ($d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$) și se ține seama de separabilitatea funcției de undă în parte radială și angulară, integrala din relația (3.2) devine:

$$\int_0^\infty R^2_{n,l}(r)\, r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Omega^*_{l,m}(\theta, \varphi)\, \Omega_{l,m}(\theta, \varphi) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \tag{3.3}$$

Pe de altă parte, dacă se ține seama de faptul că

$$V = \frac{4\pi r^3}{3}$$

și deci: $dV = 4\pi r^2 dr$ atunci:

$$R^2_{nl}\, dV = 4\pi R^2_{n,l}\, r^2 dr \tag{3.4}$$

reprezintă probabilitatea de a găsi electronul într-un „strat" sferic avînd grosimea cuprinsă între r și $r + dr$. Funcția $4\pi R^2 r^2$ poartă numele de *funcție de distribuție radială*. Reprezentarea grafică a funcției de distribuție radială conduce la diagrama de tipul celor din figura 3.1.

Ținînd seama de semnificația atribuită funcției $4\pi R^2_{n,l} r^2$ analiza acestei diagrame conduce la cîteva concluzii importante:

— cu creșterea numărului cuantic principal, n, densitatea electronică pentru un orbital dat se depărtează de nucleu;

---

* ψ^* reprezintă funcția de undă complex conjugată, astfel încît funcția $\psi\psi^*$ să nu conțină termeni imaginari.

— cu creșterea lui n, funcțiile de undă devin tot mai „împrăștiate", pentru o anumită valoare a numărului cuantic l. Astfel, funcția radială pentru orbitalul 3s prezintă două noduri și trei regiuni din spațiu cu densitate electronică diferită de zero. (La modul general, o funcție de distribuție radială prezintă $n - l - 1$ noduri);

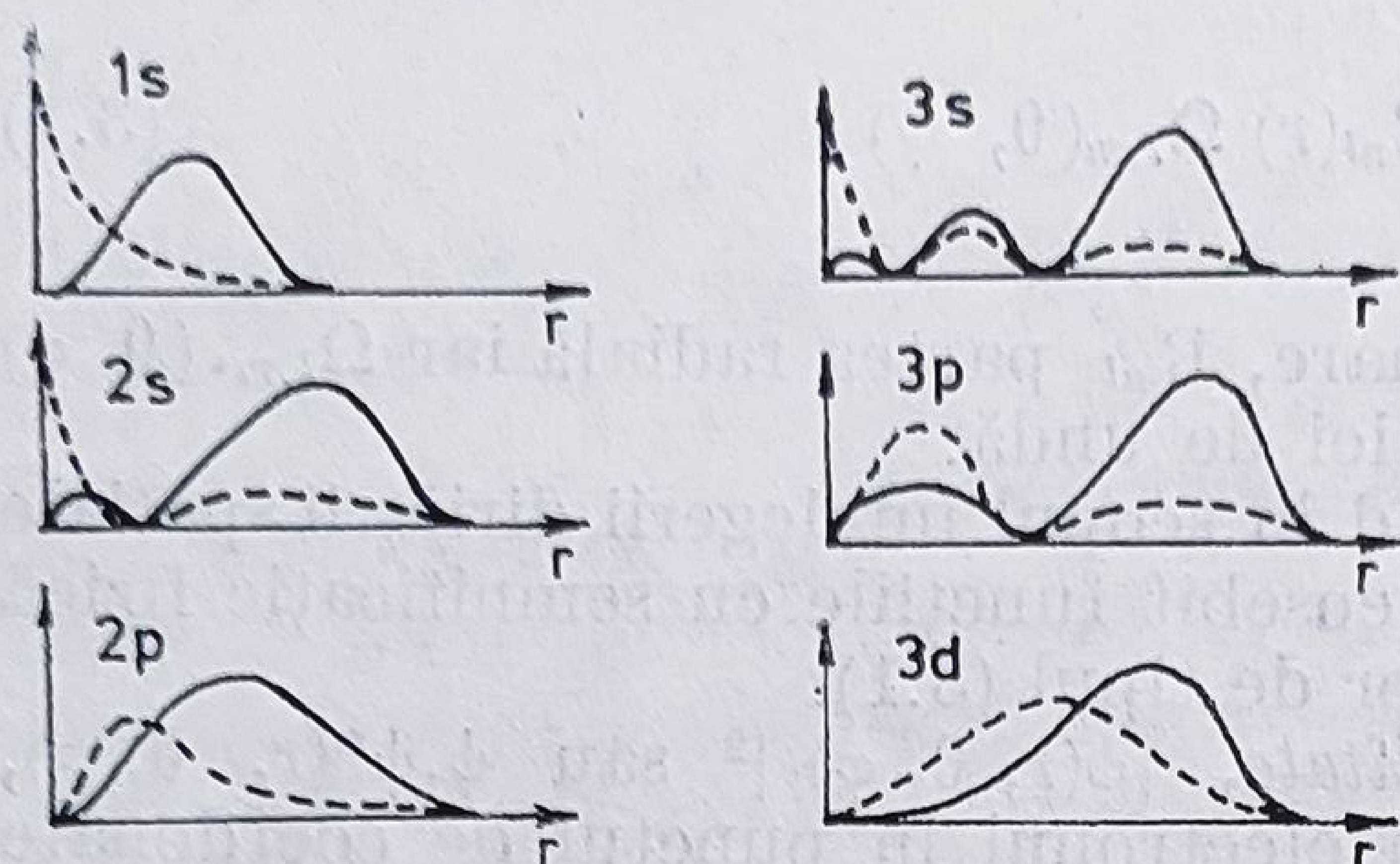


Figura 3.1. — Reprezentarea grafică a funcțiilor de distribuție radială $4\pi R^2_{n,l}(r)r^2$ pentru diferite valori n, l.

— toate funcțiile radiale, $R^2_{n,l}(r)$, indică o densitate electronică egală cu zero la nucleu, cu excepția funcțiilor s ($l = 0$).

Un alt aspect, deosebit de important, care trebuie evidențiat pe baza celor de mai sus, îl constituie faptul că prezența, în cazul orbitalilor ns, de pildă, a mai multor regiuni în care densitatea electronică este diferită de zero determină, pe de o parte, o interacțiune mai puternică a acestor electroni cu nucleul odată cu creșterea lui n și, pe de altă parte, o capacitate de ecranare cu atît mai mare cu cît numărul nodurilor funcțiilor respective este mai mare.

După cum sugerează în parte și diagramele din figura 3.1, capacitatea de ecranare a electronilor descrește în ordinea $s > p > d > f$.

În legătură cu capacitatea diferită de ecranare manifestată de electronii s, p, d și f, funcție de numerele cuantice n și l, au fost stabilite de către J. C. Slater (1930) o serie de reguli empirice utile în calculul sarcinii nucleare efective a atomilor polielectronici. Dar pentru ce trebuie calculată o astfel de sarcină nucleară efectivă? Pentru a înțelege acest lucru, se va analiza un exemplu relativ simplu, respectiv cazul atomului de litiu. Fie un nucleu de litiu (adică un ion Li^{3+}) căruia i se adaugă, pe rînd, cîte un electron. Primul electron se va plasa în orbitalul cu energia cea mai mică, 1s; al doilea electron va intra tot în orbitalul 1s, orbital căruia i se vor modifica anumite caracteristici, față de un ion hidrogenoid, ca urmare a interacțiunii celor doi electroni. Dacă se ține seama de faptul că în atomul de hidrogen orbitalii 2s și 2p sînt degenerați, atunci ar fi de așteptat ca cel de al treilea electron să fie plasat în oricare din acești orbitali. În realitate situația nu este aceasta deoarece, în cazul litiului, orbitalul 2s este mult mai stabil decît orbitalii 2p. Explicația acestei comportări este sugerată de curbele de distribuție radială pentru electronii 2s și 2p (figura 3.1): astfel, în timp ce pentru electronul 2p probabilitatea de a se apropia de nucleu este foarte mică, electronul 2s „petrece" o parte din timp în apropierea nucleului interacționînd mai puternic cu acesta. Se spune că orbitalii ns au un caracter *penetrant* mai pronunțat decît orbitalii np și aceștia, la rîndul lor mai pronunțat decît orbitalii nd ş.a.m.d. Drept urmare, energia de ionizare a electronului 2s al litiului (5,39 eV) este mai mare decît energia unui

electron $2s$ al hidrogenului excitat (3,40 eV), (energia unui electron în atom este funcţie de Z^2/n^2); pe de altă parte, ionizarea electronului $2p$ din atomul de litiu excitat necesită un consum de energie (3,53 eV) cu puţin mai mare decît în cazul hidrogenului ($13,595/2^2 = 3,40$ eV). Este ca şi cum electronul $2s$ al litiului este supus unei atracţii mai mari de către nucleu decît un electron $2p$. Energia de ionizare a litiului corespunde unei sarcini nucleare efective cuprinse între 1 şi 2, datorită ecranării nucleului de către electronii din orbitalul $1s$. Caracterul penetrant al orbitalilor cu l dat creşte odată cu n (v. fig. 3.1 cazul orbitalilor $1s$, $2s$ şi $3s$) iar pentru orbitalii cu acelaşi n caracterul penetrant scade în ordinea $s > p > d > f$. Caracterul penetrant pentru un orbital este deci determinat de numărul maximelor intranodale. Cum însă numărul nodurilor în curbele de distribuţie radială este mai mare pentru orbitalii s şi acesta creşte cu n, este de aşteptat ca, odată cu creşterea numărului cuantic n, electronii ns^2 pentru metalele avînd configuraţia electronică ns^2np^* să fie tot mai puţin disponibili pentru interacţiunea chimică. În acest mod se poate explica inerţia perechii de electroni ns^2, manifestată prin capacitatea elementelor respective de a funcţiona într-o stare de oxidare cu două unităţi mai mică faţă de starea de oxidare caracteristică (de grupă). Efectul perechii de electroni inerţi se resimte în special pentru elementele din perioadele a 5-a şi a 6-a.

3.2. CARACTERIZAREA METALELOR DE TIP s ŞI p

3.2.1. GENERALITĂŢI

În această categorie sînt cuprinse elementele cu caracter metalic din grupele I A — V A. Din punct de vedere al structurii electronice, aceste elemente reprezintă sistemele cele mai simple (în sensul că nivelul în curs de completare este nivelul exterior). Datorită acestui fapt configuraţia lor electronică poate fi reprezentată ca ns^1, ns^2, ns^2np^1 ns^2np^2 respectiv ns^2np^3 pentru elementele din grupele I A — V A. Acest lucru este de aşteptat să determine o variaţie foarte regulată a proprietăţilor fizice şi chimice ale elementelor în grupă, în special pentru elementele de tip s (metale alcaline şi alcalino-pămîntoase).

Marea majoritate a speciilor ionice pe care aceste elemente le formează (M^+, M^{2+}, M^{3+}) se caracterizează din punctul de vedere al structurii electronice printr-un înveliş electronic exterior de tip gaz rar şi anume de 2 electroni pentru elementele din perioada a doua (Li^+, Be^{2+}) şi de 8 electroni pentru celelalte metale alcaline, alcalino-pămîntoase aluminiu. Pentru elementele situate în grupele III A, IV A şi V A, perioadele IV — VI (Ga, In, Tl, Sn, Pb respectiv Bi) speciile ionice corespunzătoare stării de oxidare maxime se caracterizează printr-o configuraţie de 18 electroni a stratului exterior.

Din examinarea configuraţiei electronice a elementelor din această categorie, în stare atomică şi sub forma speciilor ionice corespunzătoare stării de oxidare caracteristice se desprind două concluzii de natură să contureze comportarea lor generală şi anume:

— cea mai mare asemănare în comportarea acestor elemente este de aşteptat să apară pe verticală (în grupă) (ioni cu aceeaşi sarcină şi acelaşi înveliş electronic exterior);

— în trecere de la primul element al fiecărei grupe, la elementele următoare se constată o modificare în structura penultimului strat electronic și anume de la 2 electroni la 8 electroni (Li—Na, Be—Mg, B—Al). La elementele din grupa III A apare o a doua modificare în același sens, în trecere de la aluminiu la galiu și anume de la 8 la 18 electroni.

Modificarea menționată în configurația electronică a speciilor ionice pe care metalele de tip *s* și *p* le formează introduce o anumită discontinuitate în variația proprietăților elementelor și combinațiilor lor în trecere de la primul element al grupei la celelalte, care se reflectă în faptul că cele mai multe constante fizice ale acestora se modifică în mod foarte brusc.

Pe această modificare în structura electronică în trecere de la primul element al grupei la celelalte elemente se bazează în mare măsură afirmația conform căreia primul element (Li, Be, B) ocupă o poziție specială în grupa respectivă, și fundamentează în bună parte așa numita asemănare pe diagonală care se referă la faptul că primul element din grupă prezintă o asemănare mai mare în comportarea lui generală cu cel de al doilea element din grupa următoare, decît cu celelalte elemente din grupă. O astfel de asemănare pe diagonală este semnalată pentru perechile de elemente Li—Mg, Be—Al respectiv B—Si.

3.2.2. CARACTERIZAREA METALELOR DE TIP *s*

Pe baza configurației lor electronice, prezența unui singur electron în stratul exterior, ar fi de așteptat ca metalele alcaline să formeze molecule gazoase diatomice prin împerecherea spinilor electronilor lor. Datele experimentale arată că în stare de vapori metalele alcaline există sub forma unor astfel de specii. Astfel, prin determinări spectrale s-a constatat o asociere cu formarea unei proporții mici de molecule diatomice (la punctul de fierbere al sodiului și la presiune normală circa 1% din atomi sînt asociați sub formă de molecule Na_2). Faptul că în starea lor normală metalele alcaline sînt solide arată că aceste molecule diatomice nu reprezintă sisteme stabile din punct de vedere energetic. În realitate, o stare de energie mai joasă poate fi realizată prin condensarea metalelor respective cu formarea unei rețele cristaline. Descreșterea în energie, care se realizează în urma unui astfel de proces, poate fi explicată în cadrul teoriei stării metalice. Pentru metalele alcalino-pămîntoase caracterizate prin prezența a doi electroni în învelișul exterior, posibilitatea formării unor molecule diatomice pe baza unei legături duble pare să fie mai puțin probabilă. Metalele alcaline reprezintă grupa în care se constată cea mai regulată variație a proprietăților fizice și chimice ale elementelor din întregul sistem periodic. Această variație ilustrează în modul cel mai clar efectul creșterii dimensiunilor atomice și ionice și al masei elementelor asupra proprietăților lor generale.

Pentru elementele din grupa II A, metalele alcalino-pămîntoase, o variație regulată a proprietăților elementelor și a combinațiilor lor se constată numai pentru seria calciu, stronțiu, bariu, radiu. Proprietățile fizice și chimice ale acestor elemente variază în mod sistematic cu creșterea volumului atomic în același mod ca la metalele alcaline. Primul element din grupă, beriliul, prezintă o comportare chimică unică, iar magneziul, al doilea element, ocupă din acest punct de vedere o poziție intermediară între beriliu și seria de elemente calciu, stronțiu, bariu.

Diferențele observate în comportarea generală a acestor elemente și a compușilor lor, în trecere de sus în jos în grupă, pot fi atribuite :
— dimensiunilor lor atomice și ionice ;
— numărului de electroni din penultimul strat.

După cum s-a menționat deja, variația proprietăților metalelor de tip *s* — metale alcaline și alcalino-pămîntoase — poate fi corelată direct cu variația dimensiunilor lor atomice și ionice. Cel de-al doilea parametru, natura învelișului electronic exterior al speciilor ionice M^+ respectiv M^{2+}, determină o accentuare în variația unor proprietăți în trecere de la litiu respectiv beriliu la celelalte elemente din grupă. Acest lucru este o consecință a faptului că primul element din grupă se caracterizează printr-o acțiune polarizantă mult mai mare decît celelalte. La rîndul ei, aceasta determină o tendință mare pentru formare de legături covalente, caracteristică deosebit de importantă a elementelor respective.

În caracterizarea acestor elemente se va urmări prezentarea comparativă a proprietăților lor fizice generale, a comportării lor chimice ca și o prezentare generală a compușilor pe care acestea îi formează.

Înainte însă de această caracterizare se va arăta mai îndeaproape cum se manifestă asemănarea pe diagonală și cum se poate explica aceasta.

Pentru exemplificare, în cele ce urmează se va folosi perechea de elemente Li—Mg.

Dacă se compară speciile ionice pe care aceste elemente le formează, Li^+ respectiv Mg^{2+}, din punct de vedere al parametrilor caracteristici — sarcină, rază, natura învelișului electronic exterior — se constată că cele două specii ionice se caracterizează prin raze ionice apropiate ($r_{Li^+} = 0,068$ nm respectiv $r_{Mg^{2+}} = 0,074$ nm) dar se deosebesc prin natura învelișului electronic exterior și prin sarcina lor (Li^+ (2e) respectiv Mg^{2+} ($8e^-$)).

Dacă se apreciază acțiunea polarizantă a celor două specii ionice funcție de ultimii doi parametri se constată că sarcina ar indica o acțiune polarizantă mai mare pentru ionul Mg^{2+} în timp ce învelișul electronic exterior pentru ionul Li^+ ($2e^-$).

Pe baza asemănării dimensiunilor lor ionice și a posibilității de compensare a efectelor produse de diferența de sarcină și de diferența în natura învelișului electronic se ajunge la concluzia posibilității de asemănare în comportarea chimică a elementelor menționate.

Asemănarea pe diagonală se reflectă atît în comportarea elementului ca atare cît și în proprietățile (solubilitate, stabilitate termică etc.) unor combinații ale acestuia.

Astfel, spre deosebire de celelalte metale alcaline și asemănător magneziului, litiul reacționează direct cu azotul molecular, cu siliciul și carbonul cu formare de Li_3N, Li_6Si_2 respectiv Li_2C_2. Celelalte metale alcaline formează acetiluri numai prin încălzire în atmosferă de acetilenă.

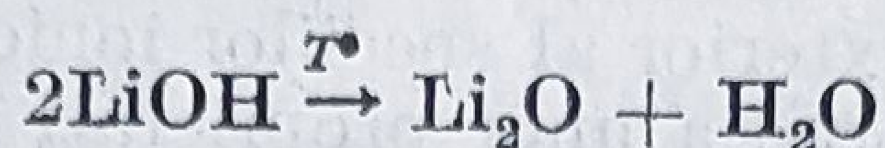
Produsul combinării directe a litiului cu oxigenul este oxidul normal, Li_2O, alături de cantități foarte mici de peroxid, în timp ce pentru celelalte metale alcaline produsul final al combinării cu oxigenul este peroxidul Na_2O_2 (pentru sodiu) respectiv superoxizii MO_2 (pentru celelalte metale alcaline).

Această diferență în comportare poate fi atribuită volumului mic al ionului Li^+, din care cauză acesta nu poate forma rețele cristaline stabile cu anioni mai voluminoși decît O^{2-} (cum sînt O_2^{2-} respectiv O_2^-).

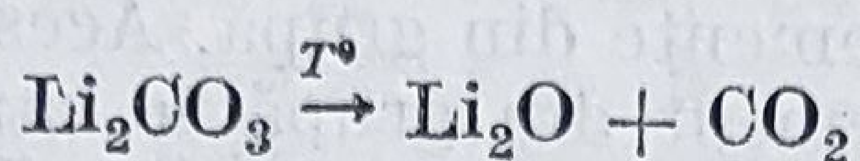
Asemănarea pe diagonală se reflectă și în comportarea unor compuși ai litiului prin care aceștia se deosebesc de compușii analogi ai celorlalte

metale alcaline. Aceasta se referă în special la solubilitatea şi stabilitatea termică a unor combinaţii, comportare prin care acestea se apropie de combinaţiile metalelor alcalino-pămîntoase şi în special de cele ale magneziului.

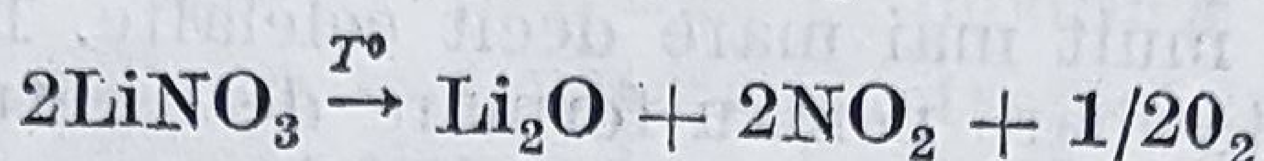
Spre deosebire de compuşii analogi ai celorlalte metale alcaline, hidroxidul, carbonatul şi azotatul de litiu se descompun termic cu formarea oxidului :



$$2LiOH \xrightarrow{T^\circ} Li_2O + H_2O$$



$$Li_2CO_3 \xrightarrow{T^\circ} Li_2O + CO_2$$



$$2LiNO_3 \xrightarrow{T^\circ} Li_2O + 2NO_2 + 1/2O_2$$

comportare asemănătoare compuşilor analogi ai magneziului. Hidroxizii şi carbonaţii celorlalte metale alcaline nu pot fi descompuşi termic (hidroxizii metalelor alcaline sublimează la încălzire fără descompunere) iar azotaţii se descompun conform reacţiei :



$$MNO_3 \xrightarrow{T^\circ} MNO_2 + 1/2O_2$$

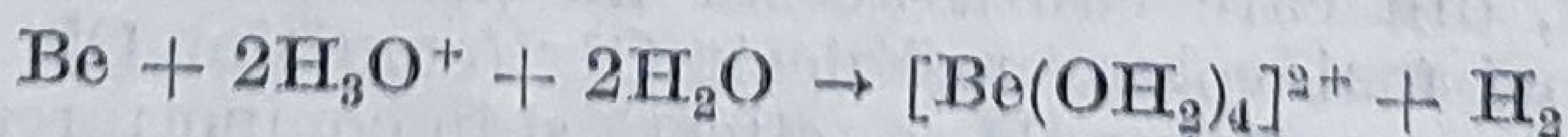
Comportarea deosebită a litiului, în sensul celor menţionate mai sus, poate fi atribuită volumului mic al ionului Li^+ care stabilizează într-o măsură mult mai mare reţeaua cristalină a oxidului Li_2O, faţă de reţeaua combinaţiilor respective (Li_2CO_3, $LiNO_3$) comparativ cu stabilizarea reţelelor cristaline ale oxizilor celorlalte metale alcaline, M_2O, în raport cu aceea a sărurilor (M_2CO_3).

Stabilitatea termică redusă a hidroxidului de litiu ar putea fi interpretată pe baza acţiunii polarizante a acestuia. După cum se ştie, formarea hidroxizilor metalici din oxizii respectivi se poate explica pe baza polarizării moleculelor de apă de către ionul O^{2-}. Deformarea proprie a acestui ion de către cation reduce acţiunea lui polarizantă asupra apei. Datorită acestui fapt cu cît acţiunea polarizantă a cationului este mai mare cu atît formarea hidroxizilor din oxid şi apă are loc mai greu, iar eliminarea apei din hidroxizi mai uşor. Pe baza acţiunii polarizante mai mari a litiului, se poate explica de ce oxidul Li_2O reacţionează mai greu cu apa decît oxizii celorlalte metale alcaline ca şi posibilitatea obţinerii oxidului Li_2O prin descompunerea termică a hidroxidului de litiu. Unele combinaţii ale litiului (LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4) se deosebesc de combinaţiile analoge ale celorlalte metale alcaline prin solubilitatea lor redusă, amintind prin aceasta comportarea combinaţiilor metalelor alcalino-pămîntoase.

A doua pereche de elemente pentru care se constată o asemănare pe diagonală este, după cum s-a menţionat deja, Be—Al. Asemănarea observată în comportarea chimică a acestor elemente este atribuită faptului că raportul sarcină/rază are aproape aceeaşi valoare pentru speciile ionice caracteristice celor două elemente.

Asemănarea în comportarea chimică a celor două elemente se reflectă în următoarele :

— ca şi aluminiul, beriliul reacţionează atît cu acizi cît şi cu alcaliile cu formare de ioni complecşi :



$$Be + 2H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+} + H_2$$



$$Be + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-} + H_2$$

— hidroxidul de beriliu are caracter amfoter şi formează hidroxoberilaţi asemănători hidroxoaluminaţilor;

— sărurile de beriliu sînt puternic hidrolizate în soluţie;

— oxidul BeO, extrem de dur, se caracterizează printr-un punct de topire înalt asemănător oxidului Al_2O_3.

PROPRIETĂŢI FIZICE

Pentru elementele din cele două grupe considerate, proprietăţile fizice prezintă în general o variaţie foarte regulată. În cazul metalelor alcaline semnificaţia valorilor pentru constantele fizice rezidă şi în faptul că unele dintre acestea reprezintă valorile maxime (raze atomice, ionice, etc.) iar altele valorile minime (potenţiale de ionizare, puncte de topire etc.) pentru proprietatea respectivă în ansamblul elementelor chimice.

Datorită faptului că metalele alcalino-pămîntoase cristalizează în reţele diferite (beriliul şi magneziul prezintă reţele hexagonal compacte; calciul, stronţiul, radiul, reţele cubice cu feţe centrate, iar bariul, reţea cubică centrată), unele proprietăţi fizice ale acestor elemente — care pot fi corelate cu natura reţelei cristaline — prezintă o variaţie mai puţin regulată în grupă; pentru metalele alcaline — care cristalizează toate în acelaşi tip de reţea — cubică centrată intern — se constată o variaţie mult mai regulată.

În tabelul 3.1. sînt prezentate o serie de constante fizice ale metalelor de tip *s*. Din examinarea acestor date se desprind cîteva concluzii privind, pe de o parte, variaţia proprietăţilor respective în grupă, iar, pe de altă parte, variaţia lor în perioadă, respectiv de la metalele alcaline la cele alcalino-pămîntoase. Dintre acestea cele mai importante ar fi următoarele:

— punctele de topire şi de fierbere ale metalelor alcaline sînt foarte coborîte şi scad în grupă cu *n*, metalele alcaline fiind elementele cele mai uşor fuzibile; punctele de topire şi de fierbere ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt mult mai ridicate decît acelea ale metalelor alcaline;

— metalele alcaline sînt cele mai uşoare elemente, litiul, sodiul şi potasiul avînd greutatea specifică mai mică decît unitatea; densităţile metalelor alcalino-pămîntoase sînt, de asemenea, mai mari decît acelea ale metalelor alcaline fără să depăşească valoarea 5, astfel încît acestea fac parte din categoria metalelor uşoare;

— metalele alcaline au volume atomice foarte mari; în fiecare perioadă metalul alcalin cu care începe perioada are volumul atomic maxim;

— energia de hidratare şi razele ionilor hidrataţi scad în grupă cu *n*;

— energia de reţea a tuturor sărurilor scade în grupă cu *n*, cu excepţia acelora care conţin anioni mai puţin voluminoşi;

— stabilitatea termică a azotaţilor şi carbonaţilor creşte în grupă cu *n*.

După cum se poate uşor observa din cele menţionate mai sus, majoritatea proprietăţilor metalelor alcalino-pămîntoase urmează imediat după acelea ale metalelor alcaline.

Diferenţele observate între proprietăţile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase pot fi atribuite creşterii sarcinii nucleare în trecere de la elementele din grupa I la cele din grupa II, cuplată cu faptul că cei doi electroni *s* se ecranează numai parţial unul pe altul. Acest lucru determină raze metalice şi ionice mai mici, respectiv potenţiale de ionizare

Tabelul 3.1. Unele proprietăţi fizice ale metalelor de tip *s*

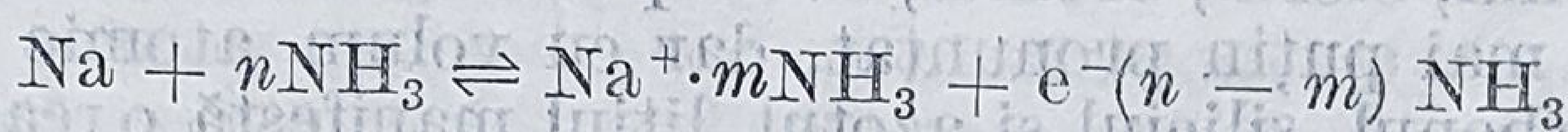
Proprietăţi fizice	Metale alcaline					Metale alcalino-pămîntoase				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Masă atomică	6,940	22,9898	39,098	85,467	132,905	9,0122	24,305	40,08	87,62	137,33
Raza atomică, nm	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,112	0,160	0,197	0,216	0,222
Raza ionică, nm	0,060	0,095	0,133	0,148	0,169	0,031	0,065	0,099	0,113	0,135
Potenţiale de ionizare, eV: $M \rightarrow M^+$	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	75,62	47,29	31,81	27,36	23,4	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	—	—	—	—	—	153,9	79,14	51,1	42,98	96,75
Potenţial de electrod, V	−3,045	−2,714	−2,925	−2,925	−2,923	−1,84	−2,37	−2,87	−2,89	−2,90
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Densitate, g · cm^{-3} (20° C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70
Punct de topire, ° C	179,5	99,7	63,5	38,7	28,5	1284	651	845	757	710
Punct de fierbere, °C	−1340	883	776	713	690	2967	1107	1384	1366	1637

mai mari pentru elementele din grupa II A față de cele din grupa I A și în consecință modificarea menționată mai sus a proprietăților care depind de aceste mărimi.

Valorile scăzute pentru o serie de constante fizice cum sînt punctele de topire și de fierbere, densitățile, potențialele de ionizare, proprietatea acestor metale de a fi moi — cele mai multe pot fi tăiate cu cuțitul — indică prezența în rețelele lor cristaline a unor forțe de coeziune relativ slabe. Acest lucru este o consecință directă, în primul rînd, a faptului că metalele alcaline participă numai cu un electron de valență per atom la legătura metalică și, în al doilea rînd, că aceste metale se caracterizează prin valorile cele mai mari ale dimensiunilor atomice și ionice, ambele de natură să conducă la o energie de legătură relativ slabă în rețeaua cristalină a elementelor respective.

Valorile mai mari pentru unele constante fizice ca densitatea, punctul de topire și cel de fierbere, căldura de sublimare, potențialul de ionizare și electronegativitatea pentru metalele alcalino-pămîntoase, comparate cu aceleași proprietăți ale metalelor alcaline, indică prezența în rețelele cristaline ale acestor elemente, a unor forțe de coeziune mai puternice decît la metalele alcaline.

Metalele alcaline se dizolvă în amoniac lichid, soluțiile astfel obținute conduc curentul electric aproape tot așa de bine ca metalele înseși. Reacțiile care au loc ar putea fi reprezentate prin ecuațiile :



$$Na + nNH_3 \rightleftharpoons Na^+ \cdot mNH_3 + e^-(n - m)\ NH_3$$

Ionii pozitivi și electronii liberi sînt stabilizați probabil prin solvatare. Calciul, stronțiul și bariul se dizolvă în amoniac lichid formînd soluții de culoare albastră închisă care la evaporare depun cristale de compoziția $M(NH_3)_6$.

Caracteristică pentru metalele alcaline este ușurința cu care atomii acestora pot fi excitați emițînd, prin revenire la starea fundamentală, radiații luminoase cu anumite lungimi de undă. Datorită acestui fapt, combinațiile metalelor alcaline colorează puternic flacăra în culori caracteristice : litiul în roșu-carmin ; sodiul în galben intens ; potasiul în violet ; rubidiul în roz-violet ; cesiul în violet-albăstrui.

Colorația flăcării se utilizează curent în chimia analitică pentru identificarea metalelor alcaline iar lămpile cu vapori de sodiu se utilizează ca surse de radiație monocromatică.

COMPORTAREA CHIMICĂ

Chimia acestor elemente este în mare măsură explicată prin tendința lor de a realiza configurația gazului rar cel mai apropiat prin pierderea unuia (elementele din grupa I A) respectiv a doi electroni (elemente din grupa II A). Acest lucru conduce la definirea unei stări de oxidare de grupă, valoric egală cu numărul grupei din care face parte elementul. Pe baza valorilor obținute pentru cel de al doilea (metalele alcaline) respectiv al treilea potențial de ionizare (metalele alcalino-pămîntoase) (tab. 3.1) se ajunge la concluzia că pentru aceste elemente nu este de așteptat o stare de oxidare mai mare decît + 1 respectiv + 2.

Prin comportarea lor chimică generală metalele alcaline și alcalino-pămîntoase se înscriu în categoria celor mai active elemente. Activitatea

chimică crește în grupă cu n, litiul fiind elementul cel mai puțin activ, iar franciul elementul cel mai activ. Reactivitatea elementelor alcalino-pămîntoase urmează după aceea a metalelor alcaline și variază în același sens.

Cu toate acestea, potențialul standard al litiului este mai negativ (— 3,01 V) decît al celorlalte metale alcaline. Acest lucru ar putea fi interpretat ca indicînd o tendință mult mai mare pentru litiu de a forma ioni pozitivi în soluție față de celelalte metale alcaline deși litiul este, după cum s-a menționat, mai puțin activ din punct de vedere chimic decît omologii lui. Comportarea menționată este atribuită energiei de hidratare mari a ionului Li^+ (ca o consecință a razei lui ionice mici).

Poziția acestor elemente în seria tensiunilor electrochimice explică proprietatea lor de a descărca ionul H_3O^+ chiar din apă.

Deși energiile necesare pentru formarea ionilor M^{2+} sînt considerabil mai mari decît acelea necesare formării ionilor M^+ ai metalelor alcaline, energiile de rețea mari ale sărurilor în stare solidă, respectiv energiile de hidratare mari ale ionilor M^{2+}, compensează energia necesară formării lor. Acest lucru conduce la situația că potențialele de electrod standard ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt destul de asemănătoare cu acelea ale metalelor alcaline.

Este, de asemenea de remarcat faptul că litiul manifestă o reactivitate relativ scăzută față de o serie de elemente puternic electronegative, cum sînt oxigenul, clorul, bromul, în timp ce față de elemente cu caracter electronegativ mai puțin pronunțat, dar cu volum atomic mic cum sînt hidrogenul, carbonul, siliciul și azotul, litiul manifestă o reactivitate mult mai mare. Această comportare poate fi atribuită efectului produs de energia de rețea; compușii conținînd anioni cu raze ionice relativ mici se caracterizează prin energii de rețea mai mari decît aceia conținînd anioni mai voluminoși.

Datorită tendinței lor puternice de a ceda electronii exteriori, metalele alcaline și alcalino-pămîntoase fac parte dintre cei mai puternici agenți reducători cunoscuți, fiind utilizate la obținerea unor metale pe cale metalotermică.

Puterea reducătoare a acestor elemente în soluție apoasă descrește în ordinea Cs > Li > Rb > K > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Be.

Pe baza potențialelor lor de ionizare ar fi de așteptat ca puterea reducătoare a acestor elemente să descrească în ordinea : Cs > Rb > K > > Na > Ba > Li > Sr > Ca > Mg > Be.

Cu excepția litiului și sodiului poziția elementelor din cele două grupe în seriile menționate mai sus concordă. Comportarea litiului ca agent reducător mai puternic în soluție apoasă ar putea fi atribuită energiei lui de hidratare relativ mari.

CARACTERIZAREA COMBINAȚIILOR

În cele ce urmează, se va face o caracterizare a combinațiilor pe care elementele de tip *s* le formează, sub aspectele ei cele mai generale și anume: natura combinațiilor, solubilitatea și particularitățile structurii lor cristaline.

Pe baza proprietăților generale ale elementelor din cele două grupe, I A respectiv II A, și a variației acestor proprietăți în grupă este de așteptat, și experiența a confirmat, ca elementele de la sodiu la franciu,

respectiv de la calciu la bariu să formeze combinații foarte asemănătoare între ele din punct de vedere al stoichiometriei, structurii cristaline, stabilității termice, solubilității, caracterului solvolizei etc.

Ușurința mare cu care aceste elemente pierd electronii lor de valență, reflectată în valorile relativ mici ale potențialelor de ionizare pentru electronii exteriori, faptul că speciile ionice astfel formate (M^+ respectiv M^{2+}) au configurații de tip gaz rar, cu simetrie sferică și se caracterizează printr-o acțiune polarizantă scăzută, conduce la următoarele concluzii privind natura combinațiilor pe care aceste elemente le formează :

— marea majoritate a compușilor metalelor alcaline în afara unor compuși ai litiului au caracter ionic;

— cu excepția compușilor de beriliu și într-o oarecare măsură a celor de magneziu, compușii metalelor alcalino-pămîntoase au de asemenea caracter ionic.

Devierile de la caracterul pur ionic sau absența totală a unui astfel de caracter (de exemplu compușii beriliului) observate pentru combinațiile elementelor de tip *s* ar putea fi atribuite într-o mare măsură interacțiilor de polarizare.

Astfel, datorită acțiunii polarizante relativ mari a ionului Li^+ comparativ cu aceea a ionilor celorlalte metale alcaline, acest element manifestă o anumită tendință de a forma legături covalente ceea ce se reflectă în caracterul compușilor lui.

Deși ionii metalelor alcalino-pămîntoase M^{2+} se caracterizează printr-un volum mai mic și sarcină mai mare decît ionii izoelectronici ai metalelor alcaline M^+ și în consecință printr-o acțiune polarizantă mai mare, totuși, cu excepția beriliului și într-o oarecare măsură a magneziului, aceasta nu este suficient de mare pentru a avea o contribuție importantă la determinarea naturii combinațiilor pe care elementele respective le formează. În consecință, aceste combinații pot fi încadrate, după cum s-a menționat și mai sus, în categoria compușilor ionici.

Cu toate acestea, acțiunea polarizantă relativ mare a ionilor de magneziu și în special de beriliu față de ionii celorlalte metale alcalino-pămîntoase determină apariția unui anumit grad de covalență în compușii magneziului și face ca interacția covalentă să devină o caracteristică pentru compușii beriliului.

Deoarece ionii metalelor alcaline și într-o măsură încă mai mare ionii metalelor alcalino-pămîntoase (sarcină mai mare, volum ionic mai mic) sînt foarte puțin polarizabili, devieri de la ionicitatea compușilor acestor elemente atribuite polarizări, cationilor sînt și mai puțin importante.

Dintre elementele de tip *s*, beriliul prezintă o comportare chimică unică asupra căreia se impun cîteva precizări.

Datorită particularității structurii lui electronice, a potențialului de ionizare ridicat, a energiei de sublimare mari și a razei ionice mici (raportul sarcină/rază = 6,5, caracteristic beriliului, este întrecut numai de acela al ionilor H^+ respectiv Be^{3+}, care nu există ca ioni liberi nici în stare solidă, nici în soluție) beriliul are o comportare chimică mult diferită de a celorlalte metale de tip *s*. Acest lucru se reflectă în faptul că beriliul nu apare sub forma speciei Be^{2+} monoatomice în nici una din combinațiile sale, nici în stare solidă, nici în soluție, nici chiar în combinațiile cu elementele puternic electronegative, cum sînt BeO respectiv BeF_2.

Caracterul ionic al marii majorități a combinațiilor pe care metalele de tip *s* le formează explică ansamblul de proprietăți prin care acestea

se caracterizează dintre care pot fi menționate : puncte de topire înalte, conductibilitate electrică a soluțiilor și a topiturilor, solubilitate în apă etc.

Dată fiind natura diferită a compușilor de beriliu este de așteptat ca aceștia să nu prezinte în aceeași măsură sau să nu prezinte deloc proprietățile menționate.

În acest sens poate fi menționat faptul că pentru combinațiile beriliului sînt caracteristice o serie de proprietăți comune compușilor covalenți, ca, de exemplu : puncte de topire relativ joase, volatilitate, solubilitate în solvenți organici (de exemplu BeX_2, X=Cl, Br, I ; dintre halogenurile magneziului numai bromura respectiv iodura prezintă solubilitate în astfel de solvenți), conductibilitate electrică mică a topiturilor sărurilor lui.

SOLUBILITATEA COMPUȘILOR

Pe baza naturii predominant ionice a marii majorități a combinațiilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase este de așteptat ca cele mai multe dintre acestea să fie ușor solubile în apă. Cu toate acestea, se cunosc și compuși ai acestor metale care se caracterizează printr-o solubilitate redusă. Acest lucru poate fi determinat, pe de o parte, de faptul că ionii M^+ respectiv M^{2+} se diferențiază mai mult sau mai puțin în comportarea lor generală, în sensul celor discutate mai sus, iar, pe de altă parte, de faptul că în general solubilitatea unei substanțe este o proprietate atît de complexă, încît chiar acolo unde au fost stabilite unele regularități pot să apară uneori comportările cele mai neașteptate și mai surprinzătoare. Variații minore în modul de împachetare a ionilor în rețeaua cristalină a combinațiilor respective pot conduce la diferențe surprinzătoare în solubilitatea lor.

Au fost stabilite o serie de reguli pe baza cărora s-ar putea aprecia solubilitatea pentru o serie de compuși comparabili din acest punct de vedere ; cu toate acestea, regulile stabilite nu au caracter general, fără să se mai menționeze faptul că există cazuri de compuși analogi pentru solubilitatea cărora se constată o lipsă completă de regularitate.

Înainte de a arăta care sînt regulile după care variază solubilitatea acestor compuși, ar fi indicat să se stabilească factorii care, într-o primă aproximație, par să controleze această proprietate.

Pornind de la ideea că marea majoritate a combinațiilor acestor elemente au caracter predominant ionic este de așteptat ca dintre parametrii care pot fi corelați direct cu solubilitatea lor cei mai importanți (și cu o contribuție mai ușor de apreciat) par să fie :

— energia de hidratare a ionilor componenți ;

— energia de rețea a compusului respectiv ;

sau mai exact raportul în care se găsesc între ele aceste mărimi.

Pentru aprecierea solubilității acestor combinații trebuie să se țină seama în primul rînd de faptul că energia de hidratare a speciilor M^+ respectiv M^{2+} scade în grupă cu *n*, că ionii M^{2+} (sarcină mai mare, rază mai mică) se caracterizează printr-o energie de hidratare mai mare decît ionii M^+, iar pe de altă parte că, într-o primă aproximație, energia de rețea pentru un tip dat de structură este determinată de sarcina și raza ionilor componenți.

Pe baza celor menționate se poate ajunge la concluzia că o solubilitate redusă este de așteptat pentru combinațiile care se caracterizează

printr-o energie de rețea mare sau ai căror ioni componenți se caracterizează prin energii de hidratare mici.

În sensul celor menționate mai sus se poate interpreta atît variația solubilității combinațiilor de același tip funcție de n cît și variația solubilității combinațiilor pe care un metal dat le formează funcție de natura anionului. Fără îndoială că nu există posibilitatea unei delimitări complete a diverselor efecte din care cauză solubilitatea unei substanțe poate fi explicată în mai multe moduri. Din prima categorie de tendințe pot fi menționate următoarele :

— solubilitatea în apă a sărurilor descrește în general cu volumul ionic. Această comportare este determinată de faptul că energiile de hidratare descresc în general mult mai repede cu creșterea volumului ionic decît energiile de rețea. O excepție de la această tendință o constituie fluorurile a căror solubilitate crește în grupă cu n, comportare care ar putea fi explicată în modul următor : datorită volumului neobișnuit de mic al ionului F^- față de acela al ionilor M^+ respectiv M^{2+} relativ voluminoși, energiile de rețea descresc foarte repede deoarece ionii pozitivi stabilesc contacte între ei fără a stabili în același timp contacte cu ionii fluorură. (Solubilitatea în apă a fluorurii de beriliu poate fi atribuită energiei de hidratare mari a ionului Be^{2+} comparativ cu energiile de hidratare ale celorlalți ioni).

O excepție în același sens ar fi de asemenea comportarea hidroxizilor MOH și $M(OH)_2$ a căror solubilitate crește în grupă cu n. Acest lucru poate fi atribuit faptului că energia de rețea scăzută a hidroxizilor conținînd ioni voluminoși poate fi compensată de energiile de hidratare relativ mici ale acestor ioni. Dacă solubilitatea hidroxizilor MOH respectiv $M(OH)_2$ variază în același sens în grupă trebuie menționat faptul că solubilitatea hidroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase este mai scăzută față de aceea a hidroxizilor metalelor alcaline corespunzătoare, ceea ce era de așteptat.

Din cea de a doua categorie de tendințe pot fi menționate următoarele :

Printre combinațiile greu solubile ale unui metal dat se numără în primul rînd acelea care conțin un anion cu volum mic și/sau cu sarcină negativă mai mare decît unitatea, datorită faptului că acest lucru determină forțe de atracție suficient de puternice pentru a reduce solubilitatea.

Astfel, se poate explica solubilitatea redusă a fluorurilor unor metale ca și solubilitatea redusă a majorității sărurilor metalelor alcalino-pămîntoase conținînd anioni dinegativi (de exemplu sulfați, carbonați, oxalați, fosfați etc.) în timp ce, cu excepția hidroxizilor compușii conținînd anioni monovalenți se caracterizează printr-o solubilitate relativ mare.

O comportare la prima vedere opusă celei menționate mai sus este aceea referitoare la faptul că sărurile greu solubile ale metalelor alcaline conțin în general anioni voluminoși și cu cît cationul este el însuși mai voluminos cu atît numărul sărurilor greu solubile pe care acesta le formează este mai mare. De exemplu, sodiul formează puține săruri greu solubile, dintre care pot fi menționate : $Na[Sb(OH)_6]$, $Na\,UO_2(CH_3COO)_3$, etc. Ionii metalelor alcaline grele formează un număr relativ mai mare de combinații greu solubile cum sînt : $MClO_4$, $M_2[PtCl_6]$, $M_3[Co(NO_2)_6]$, $MB(C_6H_5)_4$ (M=K, Rb, Cs) ; solubilitatea redusă a unora dintre acestea permite determinarea gravimetrică a elementelor respective.

Compuşii binari ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase adoptă un număr relativ redus de tipuri structurale. Unele dintre acestea reprezintă prototipuri structurale pentru stoichiometriile respective (de exemplu NaCl, CsCl, CaF_2, etc.).

Din examinarea datelor structurale referitoare la combinaţiile binare ale acestor elemente se pot desprinde cîteva concluzii generale privind în special numerele de coordinaţie pe care acestea le realizează în compuşii respectivi ca şi acelea referitoare la informaţiile pe care datele structurale le procură în ceea ce priveşte natura combinaţiilor. Dintre acestea pot fi menţionate următoarele :

— numărul de coordinaţie cel mai caracteristic pentru combinaţiile binare ale acestor elemente este 6 (de exemplu în MCl, MO, etc.); numere de coordinaţie mai mici decît 6, anume 4, apar cu o frecvenţă foarte redusă (de exemplu, compuşii de beriliu) în timp ce compuşii în care să se realizeze numere de coordinaţie mai mari decît 6 apar cu o frecvenţă relativ mai mare.

Din acest punct de vedere se impun cîteva aprecieri comparative deosebit de utile şi anume : dacă se compară combinaţiile analoge ale litiului şi beriliului (ambele elemente fac parte din perioada a doua conţin în stratul exterior orbitali atomici de tip 2*s* respectiv 2*p*, speciile ionice Li^+ respectiv Be^{2+} sînt izoelectronice) se constată următoarele :

— în toate combinaţiile sale beriliul se caracterizează prin numărul de coordinaţie 4 — hibridizare sp^3 prin folosirea orbitalilor atomici din stratul de valenţă, independent de compoziţia compusului considerat şi de tipul reţelei lui cristaline ;

— spre deosebire de celelalte elemente din perioada a doua, litiul se caracterizează prin faptul că realizează în combinaţiile lui un număr de coordinaţie mai mare decît 4, anume 6.

Diferenţa menţionată mai sus între combinaţiile analoge ale celor două elemente poate fi interpretată în termenii unui caracter predominant ionic pentru combinaţiile litiului şi a unui caracter predominant covalent pentru combinaţiile beriliului. (Nu trebuie neglijat, fără îndoială, faptul că factorul steric acţionează în acelaşi sens, anume al reducerii numărului de coordinaţie în trecere de la compuşii litiului la cei ai beriliului).

După cum s-a menţionat în cele de mai sus, magneziul se aseamănă destul de bine cu beriliul prin natura compuşilor pe care îi formează (caracter parţial covalent). Cu toate acestea, analizaţi din punct de vedere structural, compuşii analogi ai celor două elemente se diferenţiază în mod substanţial. Diferenţa este generată de faptul că magneziul, element din perioada a treia, dispune de orbitali *d* în stratul exterior, astfel încît starea cea mai caracteristică a acestui element corespunde hibridizării sp^3d^2.

Din examinarea comparativă a combinaţiilor analoge ale elementelor dintr-o grupă, se constată o tendinţă de creştere a numărului de coordinaţie pe care aceste elemente îl realizează, concomitent cu creşterea lui *n*. O astfel de tendinţă este cu totul firească, deoarece în acelaşi sens creşte volumul ionic al elementelor şi în consecinţă raportul razelor devine favorabil creşterii numărului de coordinaţie.

De exemplu, ionul Cs^+ realizează în clorura de cesiu numărul de coordinaţie 8 în timp ce în clorura de sodiu, ionul Na^+, mai puţin voluminos, nu poate realiza decît numărul de coordinaţie 6.

Pentru metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise, calciu, stronţiu, bariu, numere de coordinaţie mai mari decît 6 sînt relativ frecvente. Astfel, în fluorura de calciu se realizează coordinaţia 8 : 4, iar bariul, pe lîngă numerele de coordinaţie 6 şi 8, realizează şi numere de coordinaţie mai mari (de exemplu 9 şi 11 în $BaCl_2$ respectiv BaH_2).

COMBINAŢII COMPLEXE ALE METALELOR DE TIP *s*

Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase se caracterizează printr-o capacitate foarte redusă de a forma combinaţii complexe şi anume cea mai redusă dintre toate elementele cu caracter metalic.

Această comportare, de altfel de aşteptat, este determinată de particularităţile speciilor ionice pe care aceste elemente le formează, M^+ respectiv M^{2+}, şi anume : sarcină mică, volum mare, stabilitate mare a învelişului electronic exterior, particularităţi care determină o acţiune polarizantă neînsemnată pentru ionii respectivi.

În ceea ce priveşte variaţia acestei proprietăţi în grupă, respectiv în trecere de la elementele din grupa I A la cele din grupa II A, se constată următoarele :

— capacitatea metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase de a forma combinaţii complexe scade în grupă cu *n* (cu creşterea razei ionice). Cea mai mare tendinţă de a forma astfel de combinaţii se întîlneşte la litiu, dintre metalele alcaline, respectiv la beriliu, dintre metalele alcalino-pămîntoase, după care urmează magneziul ;

— în trecere de la metalele alcaline la metalele alcalino-pămîntoase se constată o creştere a tendinţei de a forma combinaţii complexe, determinată de creşterea în acelaşi sens a sarcinii şi de scăderea razei ionice pentru speciile M^{2+} comparativ cu speciile M^+ izoelectronice.

Ţinînd seama de particularităţile ionilor pe care îi formează elementele din cele două grupe considerate este de aşteptat ca sistemele care ar putea funcţiona ca liganzi în combinaţiile lor complexe să conţină ca atom donor oxigen, element pentru care metalele respective manifestă o preferinţă deosebită şi în combinaţiile simple. Fără îndoială că aceasta nu exclude posibilitatea unor sisteme cu atomi donori azot de a funcţiona ca liganzi în combinaţiile complexe ale acestor elemente, dar combinaţiile respective este de aşteptat să fie mai puţin stabile.

Pe baza celor menţionate, se ajunge la concluzia că tipul de combinaţii complexe caracteristice acestor metale, în măsura în care acestea pot fi considerate ca atare, sînt în primul rînd acvacomplecşii. Acest lucru se reflectă atît în faptul că în soluţie apoasă ionii acestor elemente sînt hidrataţi cît şi în faptul că sărurile unor metale alcaline şi aproape ale tuturor metalelor alcalino-pămîntoase au proprietatea de a se separa din soluţie apoasă sub formă de cristalohidraţi. Datele referitoare la mobilitatea ionilor metalelor alcaline în soluţie apoasă ca şi cele referitoare la comportarea acestora faţă de răşinile schimbătoare de ioni conduc la concluzia că, spre deosebire de razele cristaline care cresc în grupă cu *n*, raza ionilor hidrataţi descreşte în acelaşi sens cu energia de hidratare a ionilor.

În ceea ce priveşte gradul exact de hidratare al ionilor metalelor alcaline, datele existente sînt destul de limitate ceea ce face destul de dificilă determinarea acestuia.

Pentru metalele alcalino-pămîntoase există date care stabilesc că ionii Be^{2+} respectiv Mg^{2+} se găsesc în soluție apoasă, în condiții în care hidroliza este împiedicată, sub forma acvacomplecșilor $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ respectiv $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$, specii care apar și într-o serie de cristalohidrați pe care îi formează compușii acestor elemente.

În ceea ce privește posibilitatea de formare a cristalohidraților de către sărurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se constată următoarele :

— dintre metalele alcaline, numai litiul formează un număr relativ mic de cristalohidrați, dintre care pot fi menționați : $Li_2CrO_4 . 2 H_2O$, $LiMnO_4 . 3H_2O$. De remarcat faptul că sărurile conținînd anioni puțin voluminoși — ca ionii halogenură — sînt rar hidratate datorită faptului că energiile de hidratare ale ionilor sînt insuficiente pentru a compensa energia necesară extinderii rețelei cristaline ;

— acvacomplecșii de sodiu sînt nestabili, astfel încît majoritatea sărurilor acestui element sînt anhidre. Existența unor cristalohidrați cum sînt $Na_2CO_3 . 10H_2O$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, caracterizați printr-o stabilitate relativ mare, reprezintă un caz special de incluziune ordonată a unei săruri în structura gheții ;

— pentru metalele alcaline grele : potasiu, rubidiu, cesiu respectiv franciu nu sînt caracteristici cristalohidrații ;

— pentru metalele alcalino-pămîntoase, după cum era de altfel de așteptat, numărul cristalohidraților este mult mai mare. Practic toate elementele din această grupă formează cristalohidrați dintre care pot fi menționați : $BeSO_4 . 4H_2O$, $BeCl_2 . 4H_2O$, $Be(NO_3)_2 . 4H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$, $CaCl_2 . 6H_2O$ etc., care pot fi considerați ca acvacomplecși.

Deși halogenurile de magneziu nu au proprietăți acceptoare puternice, acestea pot forma combinații complexe cu molecule donoare, în special cu compuși conținînd oxigen. Pe formarea unor astfel de complecși se explică solubilitatea bromurii și iodurii de magneziu în alcooli, cetone și eteri. Dintre celelalte metale alcalino-pămîntoase, numai calciul manifestă o tendință pentru o comportare de același fel reflectată în solubilitatea clorurii de calciu în alcooli și acizi carboxilici.

În afară de hidrați (respectiv solvați) există un număr foarte redus de combinații complexe ale metalelor de tip *s* și în special ale metalelor alcaline.

Pentru metalele alcalino-pămîntoase sînt semnalați o serie de amoniacați de forma $[Be(NH_3)_4]Cl_2$, $MgCl_2 . 6NH_3$ respectiv $MX_2 . 8NH_3$ ($M = Ca$, Sr, Ba), combinații cunoscute numai în stare solidă, pe care apa le descompune ușor.

Cu liganzi polidentați de tipul etilendiaminei, fenantrolinei, acidului EDTA etc., metalele alcalino-pămîntoase, magneziu, calciu, stronțiu, bariu, formează combinații complexe de tip chelat caracterizate printr-o stabilitate relativ mare, determinată de formarea ciclului și cunoscută sub denumirea de „efect de chelare".

Proprietatea calciului și magneziului de a forma combinații complexe cu acidul EDTA este folosită pentru îndepărtarea acestor ioni din apele dure ca și pentru determinarea volumetrică a calciului.

Ca și în cazul solvaților, legătura în aceste combinații are un caracter predominant electrostatic.

Relativ recent, s-a stabilit proprietatea metalelor alcaline de a forma combinații complexe stabile cu liganzi polidentați de un tip special, cu structură macrociclică conținînd ca atomi donori O, N sau S. Molecula unor astfel de liganzi este astfel construită încît permite formarea unei cavități centrale, înconjurată de un „înveliș" aromatic sau alifatic. Diametrul cavității depinde de numărul atomilor donori și de lungimea lanțului de atomi de carbon care îi leagă.

În condițiile în care volumul unui ion metalic este asemănător cu acela al cavității, acesta poate fi complexat și reținut foarte puternic în cavitatea macrociclului.

Deoarece este posibil să se obțină molecule cu cavități de diferite mărimi, este de așteptat ca liganzii de acest tip să prezinte o capacitate de complexare de înaltă selectivitate față de ionii metalici.

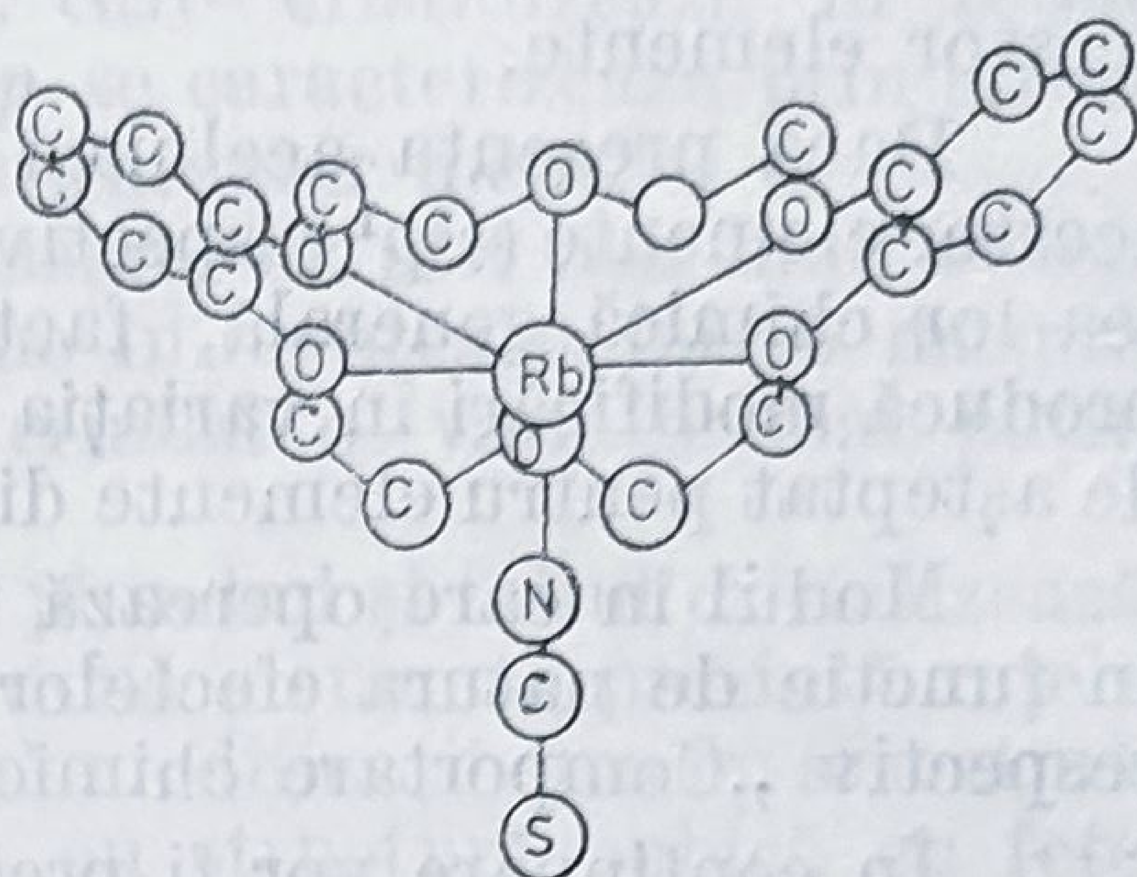
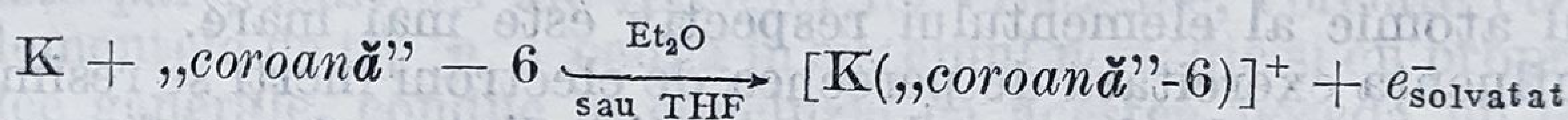


Figura 3.2. — Structura unui ion complex cu ligand macrociclic de tip „coroană" (dibenzo-18-crown-6).

Un exemplu de eter macrociclic, în care atomii de oxigen sînt situați într-un aranjament aproape plan în jurul ionului metalic iar restul moleculei într-un aranjament „coroană" (*crown*) este reprezentat în figura 3.2. Un ligand de acest tip conținînd patru atomi donori, „coroană" — 4 complexează în mod selectiv ionul Li^+, ligandul de tip „coroană" — 5 complexează ionul Na^+, iar ligandul „coroană" — 6 preferă ionul K^+.

Liganzii de acest tip prezintă proprietatea neobișnuită de a determina solubilitatea compușilor metalelor alcaline în solvenți organici. De exemplu, metalele alcaline nu se dizolvă în eteri dar pot fi aduse în soluție în prezența ligazilor de tip „*coroană*":



$$K + \text{„}coroan\breve{a}\text{"} - 6 \xrightarrow[\text{sau THF}]{Et_2O} [K(\text{„}coroan\breve{a}\text{"-6})]^+ + e^-_{solvatat}$$

Combinațiile pe care metalele alcaline le formează cu liganzi de tipul polieterilor macrociclici prezintă un interes special datorită asemănării lor structurale cu combinațiile pe care elementele sodiu și potasiu le formează cu unele antibiotice care apar în mod natural și în consecință permit stabilirea rolului pe care ionii acestor elemente îl au în sisteme biologice.

Pe lîngă liganzii macrociclici de tipul polieterilor au fost obținute și diamine macrociclice, a căror selectivitate față de ioni metalici ca Na^+ și K^+ poate fi asigurată prin modificarea convenabilă a mărimii cavității.

3.2.3. CARACTERIZAREA METALELOR DE TIP *p*

Spre deosebire de elementele de tip *s* — metalele alcaline și alcalino-pămîntoase — care formează grupe foarte omogene din punctul de vedere al variației proprietăților lor, elementele de tip *p* — metalele din grupele III A, IV A și V A — se caracterizează printr-o variație mult mai puțin regulată a proprietăților lor generale, fizice și chimice.

Caracterul mai puțin omogen al acestor grupe de elemente ar putea fi atribuit mai multor factori și anume:

— natura dimensiunilor lor atomice și ionice;

— natura penultimului strat electronic;
— efectului perechii de electroni inerți;
— efectului contracției d respectiv f;
— particularităților structurii lor cristaline,
dintre care unii sînt comuni și elementelor din alte grupe, alții sînt specifici acestor elemente.

Dacă prezența aceluiași număr de electroni în stratul exterior al acestor elemente (s^2p^1 respectiv s^2p^2) explică unele asemănări în comportarea lor chimică generală, factorii menționați mai sus sînt de natură să producă modificări în variația proprietăților lor față de ceea ce ar fi fost de așteptat pentru elemente din grupe de tip A.

Modul în care operează factorii menționați mai sus va fi discutat, în funcție de natura efectelor produse, la capitolele „Proprietăți fizice" respectiv „Comportare chimică".

În continuare vor fi prezentate numai cîteva aspecte referitoare la efectul perechii de electroni inerți (v. și 3.1).

Comportarea generală a acestor elemente, în special a celor grele, atît din punct de vedere al proprietăților lor fizice cît și chimice, este într-o mare măsură afectată de faptul că perechea de electroni s se caracterizează prin incapacitatea de a participa la interacție chimică de unde denumirea de „pereche de electroni inerți". Electronii care ocupă acest orbital din stratul exterior al elementelor respective sînt atrași mai puternic de nucleu și în consecință manifestă o rezistență față de participarea la interacție chimică (fie cu formarea de legături covalente, fie prin eliminarea lor și formarea unor specii ionice).

Efectul perechii de electroni inerți este mult mai pronunțat la elementele din grupele IV A și V A decît la cele din grupa III A, iar în interiorul unei grupe acest efect se manifestă cu atît mai puternic cu cît numărul atomic al elementului respectiv este mai mare.

Influența exercitată de perechea de electroni inerți se resimte într-o serie de proprietăți ale elementelor respective dintre care pot fi menționate:
— ionizarea parțială a atomilor în rețelele cristaline ale elementelor;
— tendința unor elemente, în special a celor grele, de a forma compuși stabili într-o stare de oxidare cu două unități mai mică decît starea de oxidare maximă;
— asemănarea unora din acești compuși cu aceia ai elementului situat cu două locuri înaintea lui în sistemul periodic (compușii taliului (I) se aseamănă cu aceia ai metalelor alcaline, respectiv ai argintului, iar compușii plumbului (II) cu aceia ai metalelor alcalino-pămîntoase).

Literatura de specialitate atribuie în mod frecvent inerției perechii de electroni s^2 variația unor proprietăți de tipul celor menționate mai sus, observată la elementele din grupele III A, IV A respectiv V A.

Cu toate acestea „inerția" acestei perechi de electroni nu trebuie înțeleasă ca fiind determinantă pentru stabilitatea stării de oxidare inferioare a elementelor respective. În realitate stabilitatea compușilor unui element într-o stare de oxidare dată este o problemă mult prea complexă pentru a putea fi corelată în modul indicat mai sus cu un singur factor, inerția perechii de electroni s^2 din stratul exterior al elementului respectiv. Analizele efectuate asupra particularităților compușilor pe care aceste elemente îi formează în cele două stări de oxidare au condus la concluzia că și alți factori sînt implicați în stabilizarea stării de oxidare inferioare

a elementelor respective. Acest aspect al problemei va fi discutat la secțiunea „Comportare chimică".

PROPRIETĂȚI FIZICE

Spre deosebire de metalele de tip *s*, care cristalizează în rețele compacte tipic metalice, elementele de tip *p* se caracterizează prin structuri mai puțin obișnuite pentru elemente cu caracter metalic.

În acest sens sînt indicate cîteva precizări, cu atît mai mult cu cît aceste particularități ale structurii cristaline influențează într-o măsură considerabilă proprietățile lor fizice și determină o variație mai puțin regulată a acestora în grupă.

Dintre elementele de tip *p*, aluminiul, plumbul și taliul cristalizează în rețele compacte tipic metalice (primele două elemente prezintă rețele cubice cu fețe centrate iar taliul există în două modificații una cu structură hexagonală aproape compactă, iar a doua cu structură cubică cu fețe centrate).

Indiul, caracterizat printr-o structură aproape compactă, cristalizează într-o rețea tetragonală cu fețe centrate în care fiecare atom are patru vecini la o distanță de 0,32 nm și alți opt la o distanță de 0,33 nm.

Modificația staniu alb cristalizează într-o rețea compactă asemănătoare, deși nu identică cu rețelele tipic metalice. În această rețea fiecare atom este înconjurat de alți patru atomi mai apropiați (la 0,310 nm) într-un aranjament tetraedric foarte turtit și de alți doi atomi mai îndepărtați (la 0,317 nm).

Modificația staniu cenușiu prezintă o rețea de tip diamant, fiecare atom fiind înconjurat tetraedric de patru vecini echidistanți (la 0,280 nm).

Galiul cristalizează în sistemul rombic, rețeaua cristalină fiind formată din molecule diatomice Ga_2, care se mențin și în galiu topit.

Aceste particularități ale rețelelor lor cristaline, corelate cu poziția pe care elementele de tip *p* o ocupă în sistemul periodic și cu proprietățile lor chimice generale, conduc la concluzia că acestea posedă un caracter metalic mai puțin pronunțat decît metalele de tip *s*. Proprietățile generale ale acestor elemente corespund unei comportări intermediare între elementele cu caracter metalic și nemetalic.

Modificarea în structura cristalină în trecere de la un element la altul determină modificări profunde în proprietățile lor fizice. În acest sens poate fi menționat în primul rînd faptul că, în timp ce staniul cenușiu prezintă comportare de semiconductor (în această modificație fiecare atom folosește toți cei patru electroni la formarea covalențelor), staniul alb și plumbul prezintă conductibilitate metalică.

Deși elementele aluminiu, indiu, taliu și plumb formează, după cum s-a menționat mai sus, rețele cristaline compacte sau aproape compacte acestea se deosebesc de o rețea tipic metalică. Diferența constă în faptul că distanțele interatomice pentru aceste metale sînt mai mari decît ar fi de așteptat prin comparație cu elementele vecine din sistem. (Astfel, raza atomică a aluminiului este 0,143 nm în loc de 0,135 nm, cît este cea calculată).

Comportarea diferită a acestor elemente din punctul de vedere considerat apare și mai evidentă dacă se ține seama de faptul că de-a lungul perioadei de la cupru la arsen respectiv de la argint la stibiu, cu excepția indiului și a staniului alb, se constată o variație foarte mică la

distanța interatomică. Această comportare este atribuită unei ionizări parțiale a atomilor elementelor respective în rețelele lor cristaline și anume Al^{+}, In^{+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, ceea ce este echivalent cu faptul că aceste elemente contribuie la formarea legăturii metalice numai cu o parte din electronii lor de valență anume cu electronii p (unu respectiv doi electroni p) ceilalți doi electroni fiind localizați sub formă de electroni inerți în orbitalul s.

Pe lîngă valorile lor relativ mari, dimensiunile atomice ale elementelor din grupa III A se caracterizează și printr-o variație neregulată în grupă. Astfel, după cum reiese și din datele prezentate în tabelul 3.2, în trecere de la aluminiu la galiu raza atomică descrește puțin în timp ce potențialul de ionizare crește, iar în trecere de la indiu la taliu dimensiunile atomice și ionice cresc foarte puțin în timp ce potențialul de ionizare crește puțin.

Variația observată pentru aceste proprietăți poate fi atribuită efectului contracției „d" respectiv „f", care se face simțită și la elementele din această grupă datorită faptului că metalele galiu, indiu și taliu urmează imediat după seriile de metale tranziționale de tip d, iar taliul și după elementele din seria $4f$.

Valorile dimensiunilor atomice, corelate cu particularitățile rețelelor cristaline, explică, la rîndul lor, punctele de topire joase observate pentru aceste elemente în comparație cu acelea ale elementelor vecine din sistem. Astfel, punctul de topire al aluminiului este numai cu 8°C mai mare decît acela al magneziului în contrast cu creșterea observată în punctele de topire, determinată de creșterea stării de oxidare pentru elementele din primul șir.

Pe lîngă valorile lor relativ scăzute punctele de topire ale metalelor din grupa III A se caracterizează printr-o variație foarte neregulată în grupă, ceea ce era de altfel de așteptat pe baza structurilor cristaline foarte diferite ale acestora. În acest sens merită să fie reținut faptul că valorile obținute pentru această constantă prezintă un minim foarte accentuat la galiu, care prezintă un punct de topire neobișnuit de scăzut (29,8°C).

Datorită punctului său de fierbere foarte ridicat (2070°C) galiul se poate menține în stare lichidă într-un interval relativ mare de temperatură. Din această cauză galiul este folosit ca material de umplere a termometrelor folosite pentru evaluarea temperaturilor cuprinse în intervalul 500—1000°C.

COMPORTAREA CHIMICĂ

Prezența aceluiași număr de electroni (trei respectiv patru) în stratul exterior al acestor elemente explică asemănarea observată în comportarea lor chimică generală, în timp ce modificarea în structura penultimului strat electronic și efectul perechii de electroni inerți, asociate cu variația dimensiunilor ionice, explică diferențele importante pe care elementele respective le prezintă din punctul de vedere menționat.

Starea de oxidare caracteristică acestor elemente, determinată de numărul electronilor exteriori, este trei pentru elementele din grupa a treia (aluminiu, galiu, indiu, taliu), patru pentru elementele staniu și plumb din grupa IV A respectiv cinci pentru bismut. Pe lîngă starea de oxidare caracteristică, metalele de tip p pot funcționa și într-o stare de oxidare inferioară, cu două unități mai mică. Starea de oxidare trei este importantă

Tabelul 3.2. Unele proprietăţi fizice ale metalelor de tip *p*

Proprietăţi fizice	Al	Ga	In	Tl	Sn	Pb	Bi
Masa atomică	26,9815	69,72	114,82	204,37	118,69	209,2	208,980
Volum atomic, cm^3/atom. g	10	11,76	15,74	17,25	16,23	18,72	21,24
Raza atomică, nm	0,143	0,141	0,166	0,171	0,162	0,175	0,182
Raza ionică, nm	0,050	0,062	0,081	0,095	0,071	0,084	0,074
Potenţial de ionizare, eV: $M \rightarrow M^+$	5,98	6,00	5,79	6,11	7,36	7,42	7,25
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	18,82	20,50	18,90	20,29	14,56	14,91	16,72
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	28,44	30,30	27,85	29,80	30,70	31,97	26,60
$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$	119,60	63,90	57,90	48,50	39,40	42,10	45,46
$M^{4+} \rightarrow M^{5+}$	—	—	—	—	80,90	69,40	55,70
$M^{5+} \rightarrow M^{6+}$	—	—	—	—	—	—	88,10
Potenţial de electrod, V	−1,66	−0,53	−0,34	−0,72	−0,136	−0,126	0,23
Electronegativitatea	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,9	1,9
Densitatea, $g \cdot cm^{-3}$ (20° C)	2,7	5,93	7,29	11,85	5,7	11,34	9,84
Punct de topire, °C	660	29,8	156	449	231,8	327,5	271,5
Punct de fierbere, °C	2450	2070	2100	1390	2362	1620	1560

pentru toate elementele din grupa III A în timp ce starea monovalentă devine progresiv mai stabilă cu creşterea lui n. O variaţie în acelaşi sens se observă şi pentru stările de oxidare patru, respectiv doi ale elementelor staniu şi plumb.

Astfel, taliul se deosebeşte de celelalte elemente din grupă prin stabilitate mare a compuşilor în care acesta funcţionează ca element monovalent, comportare care reprezintă o caracteristică dominantă a chimiei acestui element. Din punct de vedere chimic taliul (I) se aseamănă în unele privinţe cu metalele alcaline, iar în altele cu argintul, comportare justificată de faptul că raza ionului Tl^+ (0,147 nm) este cuprinsă între aceea a ionilor Rb^+, K^+ respectiv Ag^+.

În ceea ce priveşte comportarea elementelor staniu şi plumb, din acest punct de vedere, se constată că, deşi diferenţa în stabilităţile relative ale celor două stări de oxidare ale staniului este foarte mică, derivaţii staniului (IV) sînt mult mai stabili; pentru plumb însă starea de oxidare doi reprezintă starea caracteristică.

Acest raport al stabilităţilor celor două stări de oxidare se reflectă şi în caracterul puternic reducător al combinaţiilor staniului(II) în urma căruia acestea trec în combinaţii ale staniului(IV) mai stabile.

O altă particularitate care merită să fie menţionată este aceea referitoare la faptul că, la elementele din grupele considerate, începe să se facă simţită contribuţia orbitalilor d şi f la interacţia chimică, contribuţie care creşte cu n în acelaşi sens cu scăderea gradului de participare al perechii de electroni s^2 la interacţia chimică. Acest lucru explică faptul că valoarea covalenţei maxime şi numerele de coordinaţie pe care elementele respective le realizează în combinaţiile lor cresc cu n, în timp ce starea de oxidare caracteristică scade în acelaşi sens.

În primul capitol referitor la caracterizarea metalelor de tip p, variaţia observată în stabilităţile relative ale stărilor de oxidare superioare, de grupă, şi stărilor de oxidare inferioare a fost atribuită efectului produs de perechea de electroni inerţi. Analizată mai îndeaproape, problema apare mult mai complexă decît ar părea la prima vedere.

Corelarea datelor experimentale referitoare la combinaţiile pe care aceste elemente le formează în cele două stări de oxidare a condus la concluzia că inerţia perechii de electroni s, adică potenţialul de ionizare mare pentru aceşti electroni, nu pare să determine în mod exclusiv comportarea elementelor respective.

O serie de alţi factori pot avea o contribuţie la stabilitatea stărilor de oxidare ale elementelor respective dintre care pot fi menţionaţi: energiile de promovare şi tăria legăturilor formate pentru interacţia covalentă, respectiv energia de reţea pentru compuşii ionici.

Dovezi în acest sens rezultă din următoarele:

— examinarea datelor cuprinse în tabelul 3.2 conduce la concluzia că diferenţa observată între stabilităţile relative ale celor două stări de oxidare (I şi III respectiv II şi IV) nu poate fi explicată numai pe baza potenţialelor de ionizare ale elementelor respective, datorită faptului că acestea au valori foarte asemănătoare;

— anionul $SnCl_3^-$ prezintă proprietatea de a funcţiona ca ligand prin intermediul perechii de electroni s^2 a atomului donor (staniu) ceea ce nu poate să fie compatibil cu inerţia perechii de electroni s;

— perechea de electroni s^2, care nu participă la legătura chimică, are o contribuţie importantă la determinarea stereochimiei unor compuşi

ai staniului(II) în sensul că această pereche de electroni ocupă una din pozițiile de coordinare în jurul ionului staniu(II) în rețelele cristaline ale compușilor respectivi (de exemplu SnO și $SnCl_2 \cdot 2H_2O$).

În cazul unui compus covalent creșterea observată în stabilitatea stării de oxidare inferioare ar putea fi corelată cu descreșterea energiei de legătură M—X în grupă cu n.

Dacă se consideră seria de reacții : $MX_2 + X_2 \rightarrow MX_4$, descreșterea energiei de legătură M—X cu n ar putea să conducă la situația în care această energie să devină insuficientă pentru a compensa energia de promovare M(II) → M(IV) și în consecință compușii de forma MX_2 să reprezinte specia cea mai stabilă.

În cazul unui compus ionic factorul care pare să aibă o contribuție importantă la stabilizarea stării de oxidare inferioare este energia de rețea. Acest lucru trebuie înțeles în următorul sens : volumul speciilor M^{2+} respectiv M^{4+} caracteristic elementelor din grupa IV A crește în grupă cu n, ceea ce poate să conducă la situația în care diferența între energiile de rețea ale celor două specii să fie insuficientă pentru a compensa consumul considerabil de energie implicat în procesul $M^{2+} \rightarrow M^{4+} + 2e^-$. În consecință într-o astfel de situație poate fi stabilizat compusul MX_2 corespunzător stării de oxidare inferioare.

Cu toate simplificările făcute (există puțini compuși de tipul MX_2 respectiv MX_4 care să fie în întregime ionici sau covalenți), argumentele menționate mai sus sînt de natură să indice o serie de factori care ar putea fi implicați în procesul respectiv și pe baza cărora s-ar putea explica în parte stabilitatea stărilor de oxidare inferioare pentru elementele considerate.

În ceea ce privește cea de a doua proprietate chimică fundamentală, caracterul electrochimic, elementele aluminiu, galiu și indiu se situează, pe baza potențialelor cuplurilor M^{3+}/M, înaintea hidrogenului în timp ce taliul se găsește după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice. Potențialul cuplului Tl^+/Tl este însă negativ și fixează acest element înaintea hidrogenului în aceeași serie. Pe baza potențialelor cuplului M^{2+}/M elementele staniu și plumb sînt situate, de asemenea, înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, dar foarte aproape de acesta.

Accentuarea caracterului metalic al elementelor din cele două grupe în trecere de sus în jos în fiecare grupă determinat de factorii menționați mai sus, se reflectă, de asemenea, într-o serie de aspecte ale comportării chimice generale ale compușilor lor. În acest sens poate fi menționată variația caracterului hidroxizilor pe care elementele aluminiu, galiu, indiu, taliu îi formează, variație puțin așteptată pentru o grupă de elemente de tip p. Hidroxizii primelor trei elemente, aluminiu, galiu și indiu prezintă caracter amfoter în timp ce hidroxidul de taliu(III) prezintă numai proprietăți bazice. Încercînd o apreciere a raportului în care se găsesc între ele funcția acidă și bazică pentru cei trei hidroxizi amfoteri se constată următoarele :

— pentru hidroxidul de galiu funcția acidă și bazică se manifestă în aproximativ aceeași măsură, caracterul acid al acestuia fiind mai pronunțat decît acela al hidroxidului de aluminiu ;

— la hidroxidul de indiu predomină proprietățile bazice (comportare asemănătoare hidroxidului de aluminiu) ;

— hidroxidul de taliu(III) nu prezintă proprietăți acide.

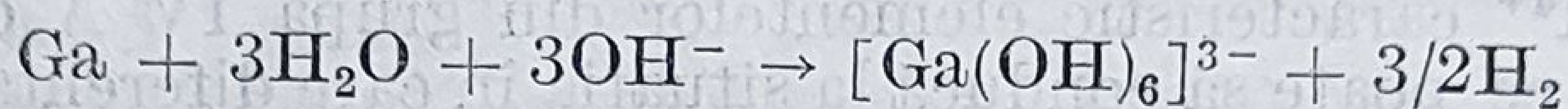
Deşi diferenţele observate sînt mici, comportarea hidroxizilor acestor elemente, în special discontinuitatea observată în variaţia caracterului în trecere de la hidroxidul de aluminiu la cel de galiu, ar putea fi atribuită modificării intervenite în structura electronică a stratului exterior al speciilor M^{3+} (de la 8 electroni pentru Al^{3+} la 18 electroni pentru ionii M^{3+} ai celorlalte elemente).

Acest lucru explică, de asemenea, faptul că pentru seria de elemente galiu, indiu, taliu proprietăţile hidroxizilor variază în mod regulat ca şi în alte grupe de elemente de tip *p*.

Datorită caracterului lor amfoter, aluminiul şi galiul reacţionează relativ uşor cu alcaliile :



$$Al + 3H_2O + 3OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-} + 3/2H_2$$



$$Ga + 3H_2O + 3OH^- \rightarrow [Ga(OH)_6]^{3-} + 3/2H_2$$

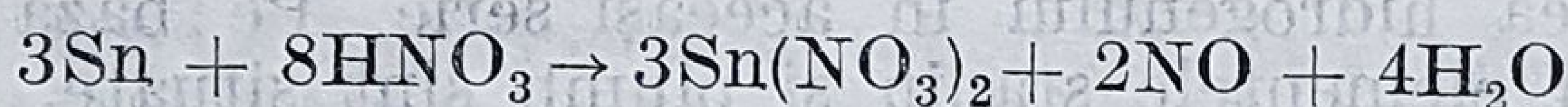
Indiul şi în special taliul sînt stabile faţă de alcalii în absenţa oxidanţilor puternici.

În soluţie acidă aceste elemente sînt prezente sub forma acva-compuşilor $[M(H_2O)_6]^{3+}$:



$$Al + 3OH_3^+ + 3H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3/2H_2$$

În sensul celor menţionate mai sus, comportarea elementelor staniu şi plumb faţă de acidul azotic ilustrează, de asemenea, accentuarea caracterului metalic în trecere de la primul la cel de al doilea element. Astfel sub acţiunea acidului azotic concentrat staniul trece în acid stanic ($x\,SnO_2 \cdot y\,H_2O$). Faţă de acidul azotic diluat staniul se comportă ca un metal fiind transformat în azotat de staniu conform relaţiei :



$$3Sn + 8HNO_3 \rightarrow 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Plumbul se comportă ca un metal faţă de acidul azotic indiferent de concentraţia acestuia cu formare de azotat de plumb.

În condiţii normale, elementele aluminiu, galiu, indiu se acoperă cu un strat de oxid extrem de subţire (pentru aluminiu 0,00001 mm) puternic aderent, care protejează restul metalului de oxidare şi care este responsabil pentru rezistenţa foarte mare la coroziune a acestor elemente şi în special a aluminiului.

CARACTERIZAREA COMPUŞILOR

Pe baza poziţiei lor în seria tensiunilor electrochimice şi în sistemul periodic în regiunea de limită între elementele cu caracter metalic şi nemetalic ca şi a particularităţilor structurii lor electronice este de aşteptat ca metalele de tip *p* să formeze combinaţii cu un grad de covalenţă mai mult sau mai puţin pronunţat.

Într-adevăr combinaţiile aluminiului, galiului şi indiului se caracterizează prin proprietăţi intermediare între acelea ale unor metale şi acelea ale unor nemetale. Caracterul ionic al majorităţii combinaţiilor pe

care le formează taliul indică o comportare de metal tipic pentru acest element.

Fără îndoială că există variații din acest punct de vedere de la un compus la altul uneori semnificative. În acest sens se poate menționa faptul că trifluorura de aluminiu este un compus ionic în timp ce bromura și iodura sînt alcătuite din molecule duble Al_2X_6 în toate stările de agregare. Clorura de aluminiu prezintă o comportare diferită și anume în stare de vapori și în stare lichidă aceasta este compusă, de asemenea, din specii dimere în timp ce în stare solidă formează o rețea stratificată. Aceste deosebiri de structură se reflectă și în proprietățile combinațiilor respective. Astfel, în timp ce trifluorura de aluminiu sublimă la temperatură înaltă, clorura, bromura și iodura sînt substanțe volatile solubile în solvenți organici.

Spre deosebire de combinațiile cu halogenii, azotul, carbonul, care se caracterizează printr-un caracter predominant covalent, combinațiile cu oxigenul au un caracter ionic mai pronunțat.

În ceea ce privește numerele de coordinație realizate de aceste elemente în combinațiile lor se constată cîteva tendințe generale și anume :

— numerele de coordinație caracteristice acestor elemente par să fie 6 și 4 (hibridizare de tip sp^3d^2 respectiv sp^3);

— importanța relativă a structurii octaedrice crește în grupă cu n în timp ce aceea a structurii tetraedrice scade în același sens;

— pentru elementele grele (de exemplu taliu) sînt caracteristice, de asemenea, numere de coordinație mai mari decît 6 și anume 7 (hibridizare de tip sp^3d^2f) sau chiar 8.

Pornind de la ideea că un număr mare de combinații ale elementelor din grupa III A de forma generală MX_3 au caracter covalent și ținînd seama de particularitățile structurii electronice a elementelor respective (trei electroni în stratul de valență) se ajunge la o altă caracteristică a acestor compuși și anume că aceștia reprezintă sisteme deficitare în electroni (cu un sextet de electroni).

Această particularitate a compușilor de forma MX_3 conduce la o comportare și la structuri neașteptate pentru combinațiile covalente ale elementelor considerate, dintre care pot fi menționate :

— combinațiile respective se comportă ca acceptori de electroni ceea ce explică tendința lor de a forma combinații complexe cu o varietate relativ mare de molecule sau anioni cu proprietăți donoare (baze Lewis) cum sînt H_2O, NH_3, PCl_3 și diverși compuși organici sau anioni X^- cu formare de specii tetraedrice; capacitatea acceptoare descrește în general în seria : aluminiu, galiu, indiu, poziția taliului fiind nesigură;

— combinațiile deficitare în electroni ale acestor elemente au tendința de a forma dimeri. O asemenea comportare este stabilită pentru compușii aluminiului și galiului, de exemplu Al_2X_6 (X=Cl, Br, I), Ga_2X_6 (X=Cl, Br, I); este însă mai puțin sigur dacă o asemenea structură poate fi atribuită unor compuși ai indiului și taliului.

Dată fiind starea de oxidare relativ mare (trei respectiv patru) a acestor elemente ca și caracterul slab bazic al hidroxizilor lor este de așteptat ca marea majoritate a sărurilor lor să hidrolizeze în soluție apoasă.

Astfel, de exemplu, pentru sărurile de aluminiu hidroliza în soluție apoasă poate fi reprezentată prin ecuația :



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + OH_3^+$$

4—c.229

Acelaşi caracter are hidroliza compuşilor de galiu(III), indiu(III) respectiv taliu(III), soluţiile rezultate avînd caracter acid.

Combinaţiile staniului(II) respectiv ale plumbului(II) hidrolizează cu formare de săruri bazice de tipul $Sn(OH)X$ respectiv $Pb(OH)X$.

Datorită tendinţei mari de hidroliză o serie de combinaţii ale aluminiului cum sînt sulfura, carbonatul, cianura şi altele nu pot fi obţinute în soluţie apoasă.

Din cauza nesaturării coordinative tetrahalogenurile de staniu şi plumb, asemănător altor compuşi de acelaşi tip, sînt hidrolizate printr-un mecanism care presupune o etapă de hidratare cu formarea unor specii saturate coordinativ, conform reacţiei:



$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [SnCl_4(H_2O)_2]$$

urmată de hidroliza în trepte pînă la formarea de acizi sau dioxizi:

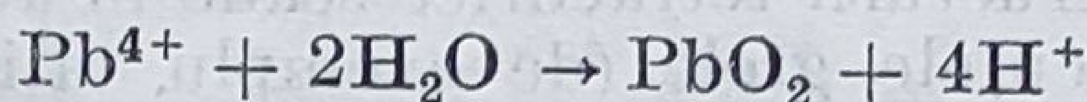


$$[SnCl_4(H_2O)_2] + 4H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$$



$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4HCl$$

Ionul Pb^{4+} nu poate exista în soluţie apoasă din cauza tendinţei mari de a hidroliza:



$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+$$

Datorită acestui fapt combinaţiile plumbului(IV), de exemplu $Pb(SO_4)_2$ se descompun uşor în contact cu apa cu formare de dioxid.

Pe baza particularităţilor speciilor ionice pe care le generează elementele de tip *p* se poate uşor ajunge la concluzia că liganzii pentru care acestea manifestă preferinţă vor fi sisteme cu atomi donori oxigen (H_2O, OH^-, β-dicetone, acizi dicarboxilici etc.) sau ioni halogenură.

Afinitatea pentru moleculele de apă ca ligand se reflectă şi în faptul că un număr mare de compuşi ai acestora se separă din soluţie sub formă de cristalohidraţi care conţin foarte probabil hexaacvocationi de forma $[M(H_2O)_6]^{3+}$, de exemplu: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ etc.

Dintre halogenocomplecşi, cei mai importanţi datorită stabilităţii lor sînt, după cum de altfel era de aşteptat, fluorocomplecşii.

În ceea ce priveşte stereochimia acestor combinaţii sînt semnalate atît structuri octaedrice cît şi tetraedrice, iar în puţine cazuri o structură pentacoordinată.

O tetracoordinare este realizată în general în halogenocomplecşii de aluminiu şi galiu, în care drept liganzi funcţionează halogenii mai grei. Faţă de ionul fluorură toate aceste elemente manifestă cifra de coordinare şase. Elementele mai grele din grupă, de exemplu indiul şi taliul, pot realiza aceeaşi cifră de coordinaţie şi faţă de halogenii mai grei.

3.3. METALE TRANZIŢIONALE DE TIP *d*

Sub denumirea de metale tranziţionale de tip *d* sînt cuprinse elementele cu caracter metalic, care din punctul de vedere al structurii electronice se caracterizează prin prezenţa în atomii sau ionii lor a nivelului *d* parţial ocupat.

Definiția dată mai sus permite includerea în această categorie atît a elementelor cupru, argint, aur, pentru care configurația stării fundamentale atomice este $(n-1)\,d^{10}\,ns^1$, și în consecință conțin un nivel *d* parțial ocupat numai în speciile ionice Cu(II) ($3d^9$), Ag(II) ($4d^9$) respectiv Au(III) ($5d^8$), cît și a elementelor Sc, Y, La și Ac, care conțin electroni *d* numai în stare atomică (configurația stării fundamentale este $(n-1)\,d^1\,ns^2$.

Elementele zinc, cadmiu, mercur nu sînt cuprinse în categoria metalelor tranziționale. Acest lucru este o consecință a faptului că datele referitoare la comportarea lor chimică arată că aceste elemente nu formează ioni care să se încadreze în definiția dată mai sus, adică nu conțin un nivel *d* parțial ocupat. În stare atomică aceste elemente se caracterizează prin existența orbitalilor *d* complet ocupați (configurația electronică $d^{10}s^2$), iar în combinațiile lor apar numai în stare de oxidare doi cu configurația $d^{10}s^0$. Cu toate acestea, elementele zinc, cadmiu, mercur prezintă o serie de asemănări în comportarea lor chimică cu metalele tranziționale.

Metalele tranziționale de tip *d* sînt grupate în patru serii, și anume : elementele de la scandiu la cupru formează prima serie, de la ytriu la argint a doua serie, lantanul și elementele de la hafniu la aur formează a treia serie ; din cea de a patra serie de metale tranziționale sînt cunoscute pînă în momentul de față numai două elemente și anume actiniul primul membru al seriei și elementul cu număr atomic 104.

Deși lantanul este primul membru al celei de a treia serii de metale tranziționale se consideră că aceasta începe cu elementul hafniu, pentru care configurația stării fundamentale este $5d^26s^2$. Aceasta este o consecință a faptului că lantanul se aseamănă în comportarea lui chimică generală cu elementele lantanoide, care urmează după acesta în sistemul periodic, din care cauză este cuprins în grupa metalelor tranziționale 4*f*. De altfel, atît lantanul cît și lutețiul, ultimul element din grupa lantanoidelor, se caracterizează prin existența unui nivel *d* parțial ocupat, toate celelalte nivele electronice fiind complet ocupate. Din această cauză, ambele elemente ar putea fi considerate metale tranziționale de tip *d*; cu toate acestea, datorită asemănării foarte pronunțate în proprietățile fizice și chimice cu elementele tranziționale de tip 4*f*, lutețiul alcătuiește cu acestea o grupă distinctă în care în general este cuprins și lantanul.

Datorită naturii particulare a electronilor *d*, care au un rol important în comportarea lor generală, aceste elemente prezintă, așa cum s-a menționat deja, o serie de proprietăți prin care se deosebesc de celelalte elemente cu caracter metalic, metale reprezentative, respectiv metale tranziționale de tip *f*.

Din această cauză, după discutarea structurii electronice, în cele ce urmează vor fi prezentate proprietățile fundamentale ale metalelor tranziționale de tip *d*, și anume :

— proprietăți magnetice ;
— dimensiuni atomice și ionice ;
— stări de oxidare ;
— potențiale de ionizare.

Tratarea se va face comparativ pentru toate seriile de metale tranziționale.

3.3.1. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ

În procesul de completare a orbitalilor atomici electronul distinctiv ocupă acea poziție vacantă, care conduce la realizarea stării fundamentale,

starea energetică cea mai joasă a atomului respectiv. Datorită acestui fapt, pentru stabilirea ordinii de ocupare cu electroni a orbitalilor atomici este necesar să se cunoască ordinea succesiunii energetice relative a acestora.

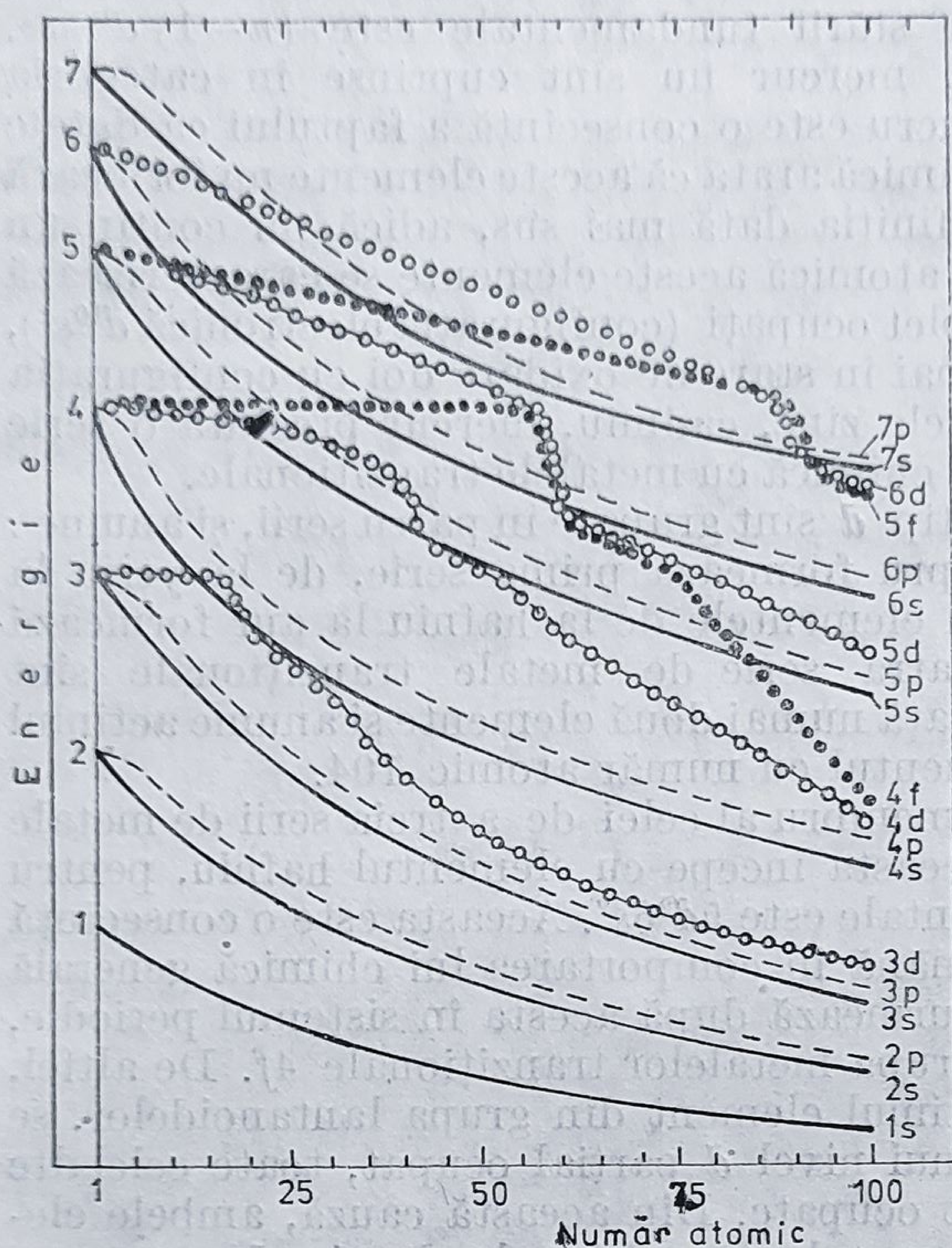


Figura 3.3. — Variația energiei nivelelor electronice cu numărul atomic Z.

Discutarea acestei probleme, chiar numai sub aspectele ei cele mai generale, permite înțelegerea apariției seriei de metale tranziționale ca o consecință a unui mod special de completare cu electroni a nivelelor energetice.

După cum se știe, energia fiecărui nivel depinde într-un mod special de ocuparea cu electroni a celorlalte nivele. Datorită acestui fapt diagrama care reprezintă — în mod calitativ — variația energiei relative a orbitalilor atomici cu numărul atomic este relativ complicată (fig. 3.3).

Din examinarea acestei diagrame se constată că energia diverșilor orbitali atomici scade cu numărul atomic, într-un mod care depinde de natura lor. Acest lucru apare ca o consecință a faptului că ecranarea unui electron dintr-un orbital dat, față de sarcina nucleară, de către ceilalți electroni din atom nu este suficientă pentru a împiedica o creștere continuă a sarcinii nucleare efective cu numărul atomic. Datorită acestei ecranări incomplete, fiecare electron este supus acțiunii unei sarcini nucleare efective mai mari.

De asemenea, din examinarea diagramei din figura 3.3 în regiunea numerelor atomice caracteristice metalelor tranziționale de tip *d* se constată următoarele: după argon, elementul cu număr atomic 18, energia nivelului 4*s*, care pînă la realizarea acestei configurații prezintă o scădere foarte accentuată, devine inferioară energiei nivelului 3*d*.

Datorită caracterului mai puțin penetrant al orbitalilor $3d$ față de orbitalii s sau p de energie mai joasă, energia nivelului $3d$ rămîne practic nemodificată cu creșterea lui Z pînă la realizarea configurației argonului.

În consecință, la elementele care urmează după argon, potasiu și calciu, electronul distinctiv este un electron $4s$. Deoarece electronii $4s$ nu ecranează în mod eficient orbitalii $3d$ față de sarcina nucleară crescută, energia acestora din urmă descrește sub aceea a orbitalilor $4p$ și ca urmare la elementul cu număr atomic 21, scandiu, începe completarea nivelului $3d$.

Acest electron $3d$ ecranează într-o măsură mai mare nivelul $4p$ decît ceilalți orbitali d, astfel încît aceștia din urmă continuă să rămînă nivelul energetic disponibil cel mai stabil.

Aceasta este echivalent cu a spune că, odată începută, completarea nivelului $3d$ continuă pînă la ocuparea completă cu electroni.

Ocuparea orbitalilor $3d$ conduce la o serie de 10 elemente, prima serie de metale tranziționale, înainte ca nivelul $4p$ să fie ocupat pentru completarea primei perioade lungi.

Un fenomen asemănător se observă și la elementele din perioada a cincea. Din cauza modului special în care variază ecranarea diverșilor orbitali atomici, nivelul $4d$ rămîne mai înalt din punct de vedere energetic față de nivelele $5s$ și $5p$ pînă la realizarea configurației kriptonului. Datorită acestui fapt, la elementele care urmează după kripton, rubidiu și stronțiu, electronul distinctiv ocupă orbitalul $5s$.

Acești electroni exercită o ecranare slabă asupra orbitalilor $4d$ și, în consecință, sub acțiunea sarcinii nucleare mai mari cu două unități, energia acestora scade puternic astfel încît la elementul ytriu ($Z = 39$) începe completarea nivelului $4d$ și cu aceasta cea de a doua serie de metale tranziționale. Ca și în perioada anterioară, odată începută, completarea acestui nivel continuă pînă la numărul maxim de electroni.

La elementele lantan ($Z = 57$) și actiniu ($Z = 89$), din perioada a șasea respectiv a șaptea, se repetă procesul de ocupare cu electroni a nivelului d, cu mențiunea că după primul electron $5d$, respectiv după primii electroni $6d$, ocuparea acestor nivele este întreruptă de apariția elementelor tranziționale de tip f, lantanoidele și actinoidele, ca urmare a stabilizării orbitalilor $4f$ respectiv $5f$.

În tabelul 3.3 sînt prezentate configurațiile nivelelor electronice exterioare pentru atomii metalelor tranziționale în stare gazoasă.

Tabelul 3.3. Configurația electronică a metalelor tranziționale d

Element	Config. electr.	Element	Config. electr.	Element	Config. electr.
$_{21}Sc$	$3d^1 4s^2$	$_{39}Y$	$4d^1 5s^2$	$_{57}La$	$5d^1 6s^2$
$_{22}Ti$	$3d^2 4s^2$	$_{40}Zr$	$4d^2 5s^2$	$_{72}Hf$	$5d^2 6s^2$
$_{23}V$	$3d^3 4s^2$	$_{41}Nb$	$4d^4 5s^1$	$_{73}Ta$	$5d^3 6s^2$
$_{24}Cr$	$3d^5 4s^1$	$_{42}Mo$	$4d^5 5s^1$	$_{74}W$	$5d^4 6s^2$
$_{25}Mn$	$3d^5 4s^2$	$_{43}Tc$	$4d^5 5s^2$	$_{75}Re$	$5d^5 6s^2$
$_{26}Fe$	$3d^6 4s^2$	$_{44}Ru$	$4d^7 5s^1$	$_{76}Os$	$5d^6 6s^2$
$_{27}Co$	$3d^7 4s^2$	$_{45}Rh$	$4d^8 5s^1$	$_{77}Ir$	$5d^7 6s^2$
$_{28}Ni$	$3d^8 4s^2$	$_{46}Pd$	$4d^{10} 5s^0$	$_{78}Pt$	$5d^9 6s^2$
$_{29}Cu$	$3d^{10} 4s^2$	$_{47}Ag$	$4d^{10} 5s^1$	$_{79}Au$	$5d^{10} 6s^1$
$_{30}Zn$	$3d^{10} 4s^2$	$_{48}Cd$	$4d^{10} 5s^2$	$_{80}Hg$	$5d^{10} 6s^2$

Din examinarea acestor date se constată că, pe lîngă configurația $(n-1)\,d^m\,ns^2$, care era de așteptat pe baza celor discutate, unele elemente adoptă configurația $(n-1)\,d^{m+1}\,ns^1$ sau chiar $(n-1)\,d^{m+2}\,ns^0$.

La elementele din prima serie, devieri de la configurația electronică așteptată se constată la crom, pentru care configurația stării fundamentale este (Ar) $3d^5\,4s^1$, și la cupru (Ar) $3d^{10}\,4s^1$.

La elementele din cea de a doua serie se constată o tendință încă mai pronunțată pentru completarea în stare fundamentală a nivelului $4d$ pe seama electronilor $5s$. În această serie numai primele două elemente, ytriul ($Z = 39$) și zirconiul ($Z = 40$), conțin un orbital $5s$ ocupat. Pentru elementele celei de a treia serii ocuparea cu electroni a nivelului $5d$ este mult mai regulată decît pentru celelalte două serii, singurele devieri fiind, după cum indică și datele din tabelul 3.3, platina și aurul.

Devierile observate în ordinea așteptată de completare cu electroni a acestor nivele au fost atribuite stabilizării suplimentare indusă de prezența unui nivel d jumătate sau complet ocupat. Această explicație, care după cum se poate ușor observa din datele prezentate în tabelul 3.3, este valabilă pentru elementele din prima serie (crom și cupru) nu este fără îndoială singura.

În realitate, energiile nivelelor $3d$ și $4s$ sînt suficient de apropiate pentru ca, în anumite cazuri, configurațiile electronice ale elementelor respective să fie diferite de acelea prezise pe baza energiilor orbitale relative, indicate în figura 3.3. O configurație electronică cu un nivel $5s$ parțial ocupat, caracteristică celor mai multe elemente din cea de a doua serie de metale tranziționale, poate fi corelată și cu faptul că energia nivelului $4d$ este exact sub aceea a nivelului $5s$.

Regularitatea mai mare din acest punct de vedere, observată la elementele celei de a treia serii, ar putea fi atribuită faptului că separarea energetică între nivelele $5d$ și $6s$ crește cu numărul atomic.

Se ajunge la concluzia că, pentru un atom dat în stare fundamentală, configurația electronică depinde într-un mod complicat de mai mulți factori. Datorită acestui fapt, pe lîngă ecranarea unui electron dat față de sarcina nucleară de către ceilalți electroni, la determinarea configurației electronice trebuie luate în considerare și interacțiile directe între electroni.

Interacțiile interelectronice sînt acelea care determină scindarea unei configurații electronice date în termeni.

În condițiile în care, diferența între energiile a doi orbitali atomici este comparabilă sau mai mică decît energia care rezultă din interacțiile interelectronice, configurația electronică nu poate fi stabilită numai prin considerarea energiilor orbitale și în acest caz este necesară o tratare mai riguroasă.

Astfel, de exemplu, devierile mult mai numeroase observate în configurațiile electronice ale elementelor din cea de a doua serie tranzițională, nu mai pot fi explicate în modul simplu în care s-au explicat devierile observate la elementele din prima serie.

Configurația electronică a molibdenului ca și aceea a argintului ar putea fi interpretate ca indicînd o preferință pentru configurațiile $4d^5$ respectiv $4d^{10}$. Cu toate acestea, configurația electronică a celorlalte elemente care prezintă devieri în același sens, arată că în interiorul acestei serii tendința pentru realizarea unui nivel $4d$ jumătate sau complet ocupat nu poate fi singurul factor determinant al configurației adoptate de elementele respective. Aceasta înseamnă că stabilirea configurației

electronice pentru aceste elemente impune considerarea tuturor interacțiilor care pot avea o contribuție în acest sens și care, în ordinea importanței lor, sînt : atracția între nucleu și electron, ecranarea unui electron de către ceilalți electroni, repulsiile interelectronice și forțele de schimb.

3.3.2. PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Paramagnetismul unei substanțe este determinat de cîmpurile magnetice asociate spinului electronilor și mișcării lor orbitale. Datorită acestui fapt, pentru un ion sau atom dat mărimea acestei proprietăți rezultă din însumarea contribuțiilor orbitale și de spin ale tuturor electronilor impari.

Pentru un singur electron momentul magnetic de spin, μ_s, este dat de relația :

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)} \text{ MB} \tag{3.5}$$

(s — fiind valoarea absolută a numărului cuantic de spin și g factorul Landé care pentru electronul liber are valoarea 2,00023).

Pentru un sistem (atom sau ion) polielectronic, momentul magnetic de spin poate fi determinat printr-o relație analogă celei de mai sus în care numărul cuantic de spin s, este înlocuit cu numărul cuantic de spin S, care se referă la întregul sistem, adică :

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB} \tag{3.6}$$

(n — reprezintă numărul de electroni impari).

Considerarea contribuției orbitale conduce la următoarea relație pentru momentul magnetic :

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} = 2\sqrt{J(J+1)} \tag{3.7}$$

Într-o primă aproximație, această ultimă relație este valabilă pentru elementele tranziționale de tip f, al căror moment magnetic rezultă atît din contribuțiile de spin cît și orbitale. Spre deosebire de acestea, momentele magnetice ale metalelor tranziționale de tip d rezultă numai din contribuția de spin și sînt date de relația (3.6) (v. 12.4.2).

În realitate, această comportare este valabilă mai ales pentru elementele din prima serie tranzițională. Pentru elementele din cea de a doua și a treia serie însă, efectele de spin și orbitale interacționează într-un mod destul de complicat și relația nu este aplicabilă.

Diferența observată în comportarea magnetică a celor două tipuri de metale tranziționale, d respectiv f, este o consecință a gradului diferit de ecranare a electronilor care generează paramagnetismul, față de influența vecinătății ionului metalic.

Pentru ionii metalelor tranziționale de tip d acești electroni sînt situați în stratul exterior (de valență) fiind astfel supuși influenței cîmpurilor electrice create de vecinătatea ionului metalic (ionii într-o rețea cristalină sau moleculele solventului în soluție). Datorită acestui fapt, contribuția orbitală a acestor electroni este în majoritatea cazurilor neglijabilă, deoarece interacția lor cu vecinătatea împiedică orientarea

momentului orbital într-un cîmp magnetic exterior și în consecință momentul magnetic rezultă numai din spinul electronilor necuplați.

Spre deosebire de electronii *d*, electronii 4*f* sînt suficient de bine ecranați de aranjamentul $5s^2 5p^6$ pentru a determina contribuții orbitale importante.

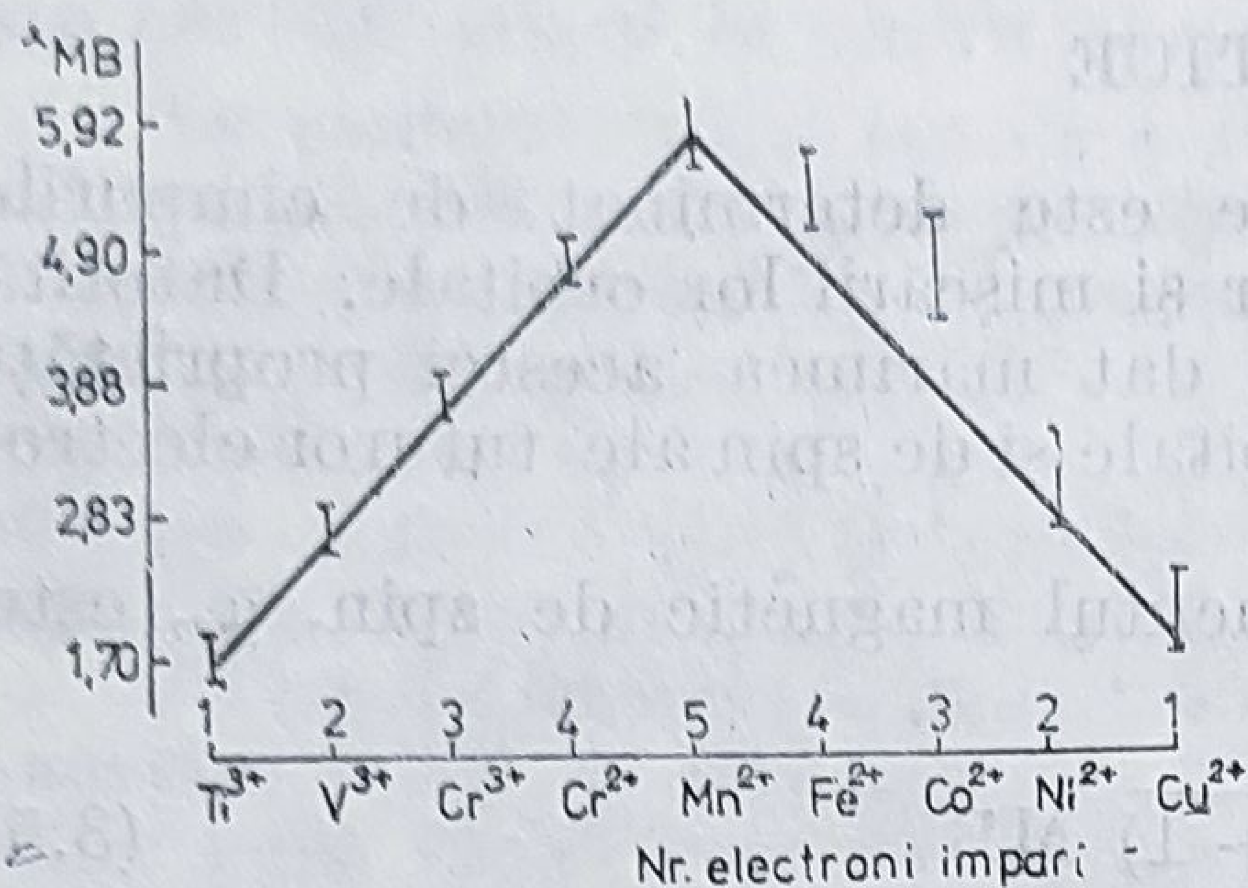


Figura 3.4. — Variația momentelor magnetice ale ionilor dipozitivi ai elementelor 3*d*, în funcție de numărul electronilor impari.

Absența unei contribuții orbitale explică faptul că, spre deosebire de lantanoide, pentru metalele tranziționale de tip *d* valoarea momentului magnetic poate fi corelată direct cu numărul electronilor necuplați (momentul magnetic maxim fiind caracteristic speciilor d^5).

Diagrama din figura 3.4 reprezintă variația momentelor magnetice calculate pentru ionii elementelor 3*d*, funcție de numărul electronilor impari, iar în tabelul 3.4 sînt indicate valorile acestor momente. Pentru elementele din prima jumătate a seriei, concordanța între momentele magnetice calculate și cele experimentale este foarte bună; pentru elementele din cea de a doua jumătate însă, valorile experimentale tind să depășească valorile teoretice obținute numai din contribuția de spin. Aceste devieri arată că, pentru sistemele respective, contribuția orbitală nu este efectiv zero.

Tabelul 3.4. Momentele magnetice (μ) ale unor ioni ai metalelor tranziționale 3*d*

Ion	Configurație	Electroni impari	μ(MB)	
			calculat	experimental
Sc^{3+}	d^0	0	0	0
Ti^{3+}	d^1	1	1,73	1,75
Ti^{2+}	d^2	2	2,84	2,76
V^{2+}	d^3	3	3,87	3,86
Cr^{2+}	d^4	4	4,90	4,80
Mn^{2+}	d^5	5	5,92	5,96
Fe^{2+}	d^6	4	4,90	5 pînă la 5,5
Co^{2+}	d^7	3	3,87	4,5 pînă la 5,2
Ni^{2+}	d^8	2	2,84	2,9 pînă la 3,4
Cu^{2+}	d^9	1	1,73	1,8 pînă la 2,2
Zn^{2+}	d^{10}	0	0	0

3.3.3. DIMENSIUNI ATOMICE ȘI IONICE

După cum se poate observa din funcțiile de distribuție radială, raza atomică a elementelor este de așteptat să crească cu *n*. Această tendință este contracarată de efectul creșterii sarcinii nucleare efective care determină o contracție a orbitalilor.

Din aceste tendințe opuse se obțin următoarele rezultate:

— într-o grupă dată, raza atomică tinde să crească de sus în jos (de la o perioadă la următoarea); datorită ecranării, sarcina nucleară

efectivă prezintă o creștere neînsemnată în același sens. Cu cîteva excepții minore, aceasta reprezintă o proprietate generală în sistemul periodic;
— de-a lungul unei perioade cu n dat, raza atomică scade cu Z, ca o consecință a creșterii sarcinii nucleare efective în același sens, determinată la rîndul ei de faptul că electronii din stratul de valență se ecranează incomplet unul pe altul.

Contracția în raza atomică observată pentru metalele tranziționale de tip d este asemănătoare dar mai puțin pronunțată decît contracția elementelor lantanoide și actinoide. De asemenea, datorită faptului că electronii f nu sînt implicați în legătura metalică, efectul contracției f spre deosebire de acela al contracției d se face simțit de-a lungul întregii perioade.

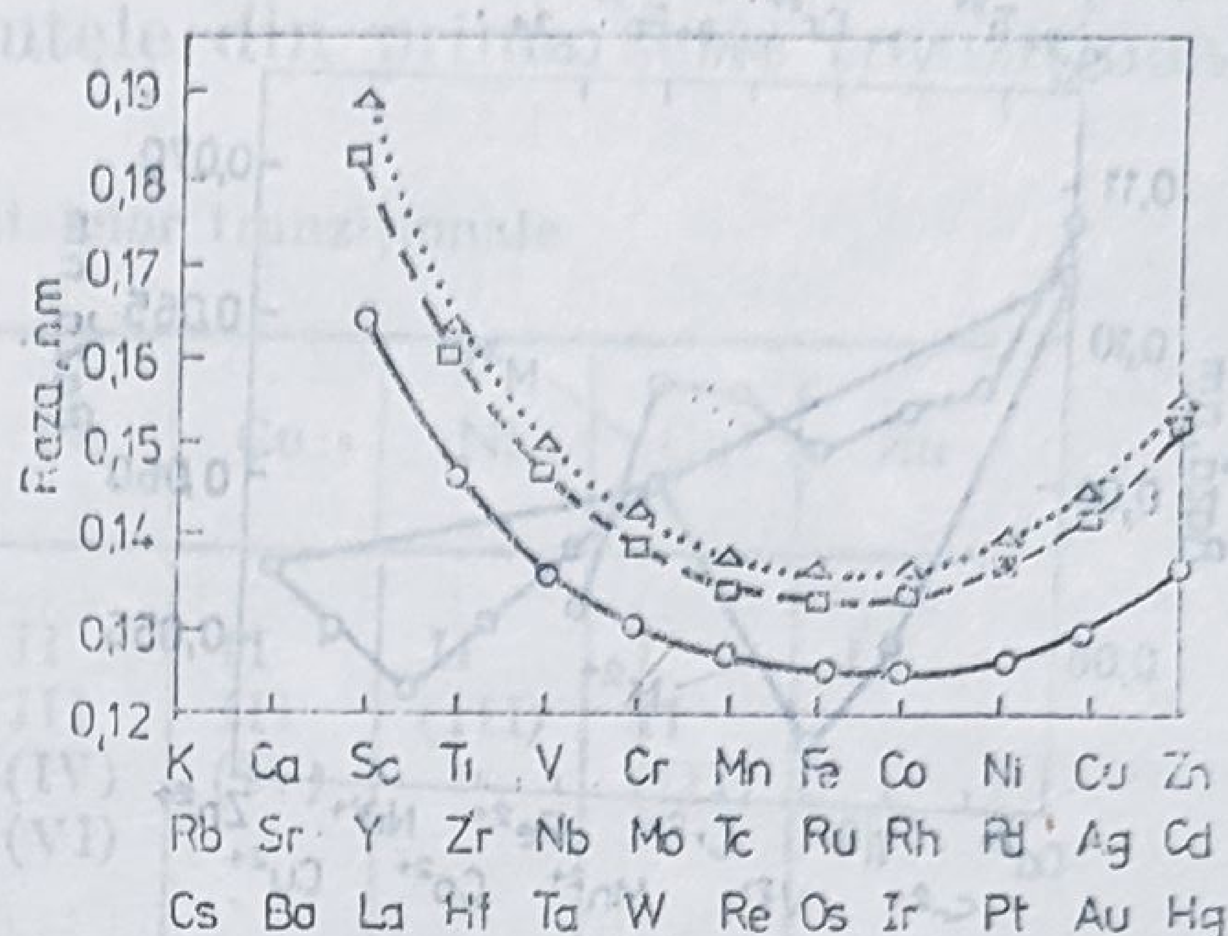


Figura 3.5. — Variația razelor atomice ale metalelor tranziționale funcție de numărul atomic.

Pe baza celor menționate ar fi de așteptat ca în interiorul seriilor de metale tranziționale razele atomice să prezinte o descreștere continuă. În realitate însă, așa cum indică și diagramele din figura 3,5, care prezintă variația razelor metalice obținute din distanțele internucleare determinate pentru rețelele metalice, situația nu este întru totul aceasta.

Din examinarea acestor diagrame se desprind următoarele tendințe:
— o scădere în raza atomică o dată cu creșterea numărului atomic, așa cum era de așteptat, cu mențiunea că spre sfîrșitul seriilor se constată o ușoară creștere în valoarea razei;
— o diferență foarte mică între razele atomice ale elementelor $4d$ și $5d$ (numai 0,002 nm) în timp ce între razele atomice ale elementelor $3d$ și $4d$ diferența se ridică la mai mult decît 0,01 nm.

Creșterea observată în valorile razelor metalice pentru elementele de la sfîrșitul seriilor de metale tranziționale este o consecință a faptului că ocuparea orbitalilor anti-lianți la aceste elemente determină o creștere a distanței metal-metal.

Diferența mică observată între razele atomice ale elementelor din seriile tranziționale $4d$ și $5d$ (de exemplu hafniul $Z = 52$, are o rază atomică aproape identică cu aceea a zirconiului $Z = 40$) este o consecință a contracției lantanoidice.

Acest fapt are drept rezultat proprietăți fizice și chimice (energii de rețea, potențiale de ionizare, energii de solvatare etc.) mult mai asemănătoare pentru elementele din cele două serii decît ar fi de așteptat.

Este de asemenea de menționat faptul că variația observată în mărimea razelor atomice ale elementelor tranziționale este în general neînsemnată comparativ cu variația razelor atomice ale elementelor reprezentative. Această diferență poate fi corelată cu faptul că pentru metalele tranziționale electronul distinctiv este situat într-un orbital interior și în consecință în aceste condiții variația de volum nu poate fi mare.

Descreșterea ușoară în capacitatea de ecranare a electronilor de-a lungul unei serii de metale tranziționale este de așteptat să conducă la o contracție a razei ionice.

Cu toate acestea, după cum indică și diagrama din figura 3.6, valorile experimentale obținute pentru razele cristaline ale ionilor dipozitivi ai metalelor tranziționale din seria 3*d* se abat de la variația observată pentru ionii în stare gazoasă. Valorile razelor ionice prezentate în diagrama din figura 3.6 sînt obținute din determinările efectuate asupra oxizilor de forma MO, care cristalizează într-o rețea cubică de tipul NaCl, ceea ce permite compararea lor.

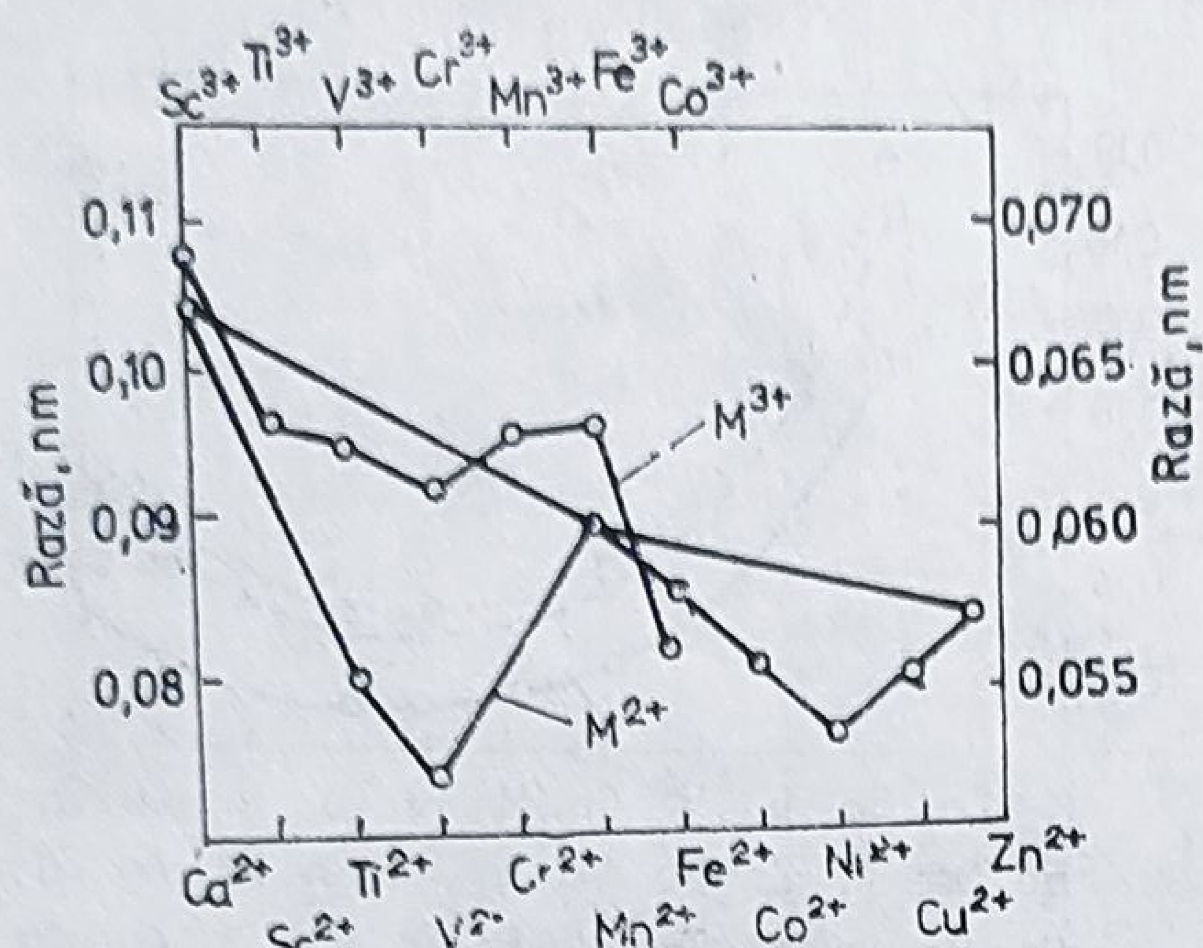


Figura 3.6. — Variația razelor ionice ale elementelor 3*d* (scala din dreapta se referă la razele ionilor M^{3+}).

Din examinarea diagramei reprezentată în figura 3.6 se constată în primul rînd prezența a două minime care apar la ionii V^{2+} (d^3) și Ni^{2+} (d^8), iar în al doilea rînd, faptul că razele ionilor Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) și Zn^{2+} (d^{10}) sînt situate pe o curbă care descrește regulat, asemănătoare aceleia după care variază razele ionilor respectivi în stare gazoasă.

Prin variația razelor ionice cu numărul atomic, metalele tranziționale de tip *d* se deosebesc de elementele lantanoide și actinoide (metale tranziționale de tip *f*) pentru care razele ionilor tripozitivi prezintă o descreștere liniară cu numărul atomic. Această comportare este o consecință directă a gradului diferit de interacție a electronilor *d* și *f* cu vecinătatea ionului respectiv.

Datorită ecranării electronilor 4*f* de către aranjamentul electronic $5s^25p^6$, vecinătatea ionului are un efect neînsemnat sau nu are nici un efect asupra acestor electroni, în timp ce electronii *d* exteriori sînt supuși și acțiunii directe a vecinătății ionului metalic.

Variația observată în razele ionice ale acestor elemente în stare solidă este o consecință a efectului cîmpului cristalin exercitat de vecinătatea acestora. (v. cap. „Combinații complexe").

3.3.4. STĂRI DE OXIDARE

Din punct de vedere chimic cea mai importantă caracteristică a metalelor tranziționale este proprietatea lor de a funcționa în mai multe stări de oxidare (tab. 3.5). Multiplicitatea stărilor de oxidare observată la metalele tranziționale este o consecință a faptului că avînd, în mod obișnuit, mai mulți electroni în orbitali diferiți, de energii comparabile, există posibilitatea pentru aceste elemente de a participa cu un număr variabil de electroni la interacțiunea chimică.

Stabilitatea relativă a diferitelor stări de oxidare este determinată de o serie de factori, dintre care pot fi menționați: structura electronică, tipul de legătură — ionică sau covalentă, σ sau π —, stereochimia, energia de rețea, natura solventului și energia de solvatare. Implicarea unui număr așa de mare de factori conduce în mod evident la concluzia că posibilitatea comparării diferitelor elemente din acest punct de vedere trebuie făcută cu cea mai mare grijă.

În ceea ce privește variația stării de oxidare de-a lungul seriilor de metale tranziționale se constată următoarele tendințe :

Starea de oxidare maximă crește regulat în fiecare serie de metale tranziționale de la 3 (elemente din grupa III B, scandiu, ytriu respectiv lantan) la 7 (mangan), pentru elementele din prima serie tranzițională

Tabelul 3.5. Stările de oxidare ale metalelor tranziționale

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
— III	(II) III IV	II III IV V	II III (IV) (V) VI	II (III) (IV) (VI) VII	II III (IV) (VI)	II III (IV)	II (III)	I II (III)	II
	Zr	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
III	IV	III V	III IV V VI	IV (VI) VII	II III IV (V) VI VII VIII	III IV (VI)	II (III) IV	I (II) (III)	II
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
III	IV	(IV) V	(II) (III) IV V VI	(III) IV (V) VI VII	(II) (III) IV VI VIII	(II) III IV (VI)	II (III) IV	I III	I II

(stări de oxidare de însemnătate mai mică, în paranteză)

respectiv la 8 (ruteniu și osmiu), pentru elementele din cea de a doua, respectiv a treia serie de metale tranziționale, după care aceasta scade la 2 (elementele din grupa II B, zinc, cadmiu, mercur). Este de menționat faptul că stările de oxidare maxime sînt realizate cu dificultate crescîndă și stabilitățile lor relative descresc de-a lungul fiecărei serii. Acest lucru se reflectă în *creșterea puterii lor oxidante*, care pentru elementele din prima serie poate fi reprezentată prin succesiunea Sc(III) $<$ Ti(IV) $<$ V(V) $<$ $<$ Cr(VI) $<$ Mn(VII), în timp ce Fe(VIII) nici nu este cunoscut.

O a doua tendință care se observă în interiorul unei grupe de metale tranziționale este preferința pentru stările de oxidare superioare cu creșterea lui *n*. De exemplu, pentru fier stările de oxidare caracteristice sînt doi, respectiv trei, în timp ce pentru osmiu acestea sînt patru, șase și opt. De asemenea, ionul CrO_4^{2-} se comportă ca un oxidant în soluție apoasă

în timp ce speciile analoge ale molibdenului și wolframului (MoO_4^{2-} respectiv WO_4^{2-}) sînt mult mai dificil de redus.

Cele două tendințe observate în variația stărilor de oxidare ale metalelor tranziționale pot fi explicate pe baza particularităților acestor elemente.

Cu tot caracterul formal al conceptului de stare de oxidare se poate afirma că starea de oxidare maximă a metalelor tranziționale poate fi corelată cu numărul electronilor *d* și *s* disponibili pentru interacția chimică. În acest sens este de așteptat ca elementele din prima jumătate a fiecărei serii să folosească în realizarea stărilor lor de oxidare toți electronii *d* și *s*, adică starea de oxidare maximă a acestor elemente să crească cu numărul electronilor *d*. Pentru elementele din cea de a doua jumătate a seriilor, însă, numărul electronilor *d* impari descrește progresiv cu numărul atomic. În același sens crește separarea energetică între nivelele *d* și *s*, ceea ce determină descreșterea disponibilității electronilor *d* pentru legătură și în consecință descreșterea stării de oxidare caracteristică acestor elemente.

Creșterea observată în stabilitatea stării de oxidare superioare în interiorul unei grupe de metale tranziționale poate fi corelată cu faptul că orbitalii atomici *d* sînt cu atît mai ușor disponibili pentru formarea legăturilor cu cît volumul atomic al elementului respectiv este mai mare. La rîndul ei această comportare este atribuită reducerii în sarcina nucleară efectivă la care sînt supuși electronii *d* ca o consecință a ecranării lor față de nucleu prin nivelele electronice completate care au intervenit și care sînt inferioare nivelului *d* în curs de completare.

3.3.5. POTENȚIALE DE IONIZARE

Din examinarea diagramelor reprezentate în figura 3.7, care indică variația potențialelor de ionizare pentru atomii și ionii metalelor tranziționale din cele trei serii 3*d*, 4*d* respectiv 5*d*, față de sarcina nucleară efectivă se desprind următoarele:

— valoarea potențialului de ionizare crește în general cu numărul atomic de-a lungul fiecărei serii de metale tranziționale, ceea ce era de altfel de așteptat pentru atomi gazoși sau ioni de aceeași sarcină al căror volum descrește însă cu *Z*;

— cu puține excepții potențialele de ionizare ale metalelor tranziționale 5*d*, începînd cu elementul cu numărul atomic 72, au valori mai mari decît acelea ale omologilor lor 4*d*. Ținînd seama de faptul că metalele tranziționale 4*d* și 5*d* au raze atomice și ionice foarte asemănătoare, comportarea observată reflectă efectul sarcinii nucleare mai mari asupra speciilor 5*d*;

— configurațiile care prezintă valorile maxime ale potențialelor de ionizare, pentru toate cele trei procese de ionizare considerate, par să fie acelea de forma d^5, d^{10} și $d^{10}s^2$. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd efectul stabilității suplimentare a unui nivel electronic jumătate sau complet ocupat.

Datorită faptului că potențialele de ionizare se referă la ioni în stare liberă, în fază gazoasă, nu există un paralelism riguros între valoarea potențialelor de ionizare și stabilitatea diferitelor stări de oxidare pe care un element dat le prezintă în combinațiile lui.

Printre altele, acest lucru poate fi justificat de faptul că, în procesul de formare al compușilor chimici, electronii nu sînt complet îndepărtați dintr-un atom, altfel spus, că stare de oxidare reprezintă sarcina formală

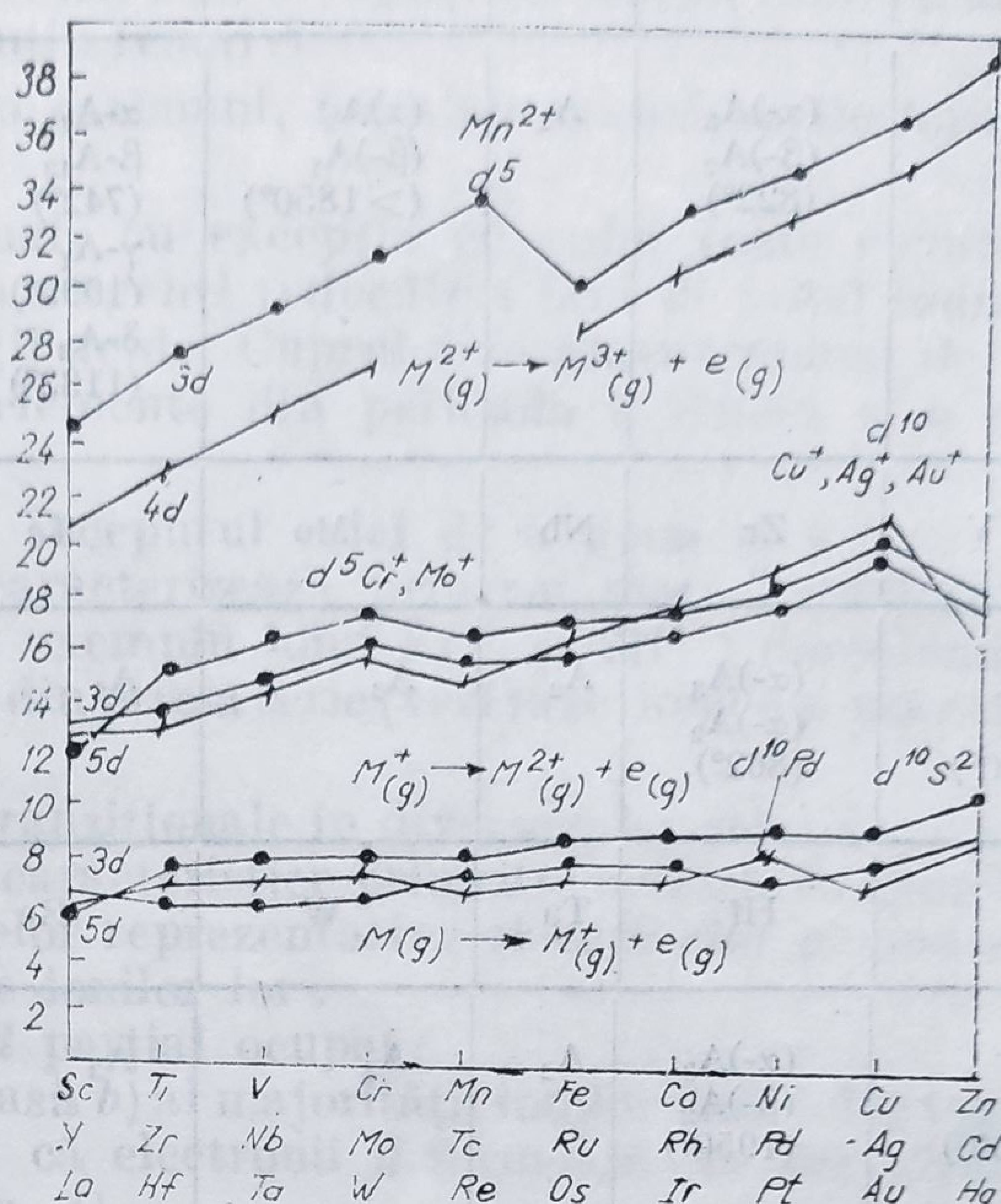


Figura 3.7. — Variația potențialelor de ionizare la elementele tranziționale de tip d.

a elementului respectiv și nu sarcina lui reală. Cu toate acestea energia de formare a unui ion izolat poate fi luată drept o măsură directă a energiei necesare pentru ca elementul respectiv să realizeze aceeași stare de oxidare formală într-un compus. În acest sens, energiile de ionizare pot fi folosite în scopul aprecierii stabilității diverselor stări de oxidare ale metalelor tranziționale.

3.3.6. ALTE PROPRIETĂȚI ALE METALELOR TRANZIȚIONALE

Metalele tranziționale cristalizează în rețele compacte. Marea majoritate adoptă una din următoarele tipuri de rețea : cubică compactă, hexagonal compactă și cubică centrată intern. Manganul prezintă modificații cu structuri cristaline diferite de cele trei tipuri menționate.

În tabelul 3.6 sînt prezentate structurile cristaline ale metalelor tranziționale. Din examinarea datelor prezentate se constată că structurile cristaline ale acestor elemente se modifică în general în ordinea : hexagonal compactă, cubică centrată intern, cubică cu fețe centrate (de la stînga la dreapta).

Metalele tranziționale se caracterizează prin volume atomice mici, puncte de topire și fierbere ridicate, densități mari (tab. 3.7).

Punctele de topire ale metalelor tranziționale cresc de-a lungul unei serii cu numărul atomic, atingînd o valoare maximă la elementele din grupa VI B, după care, cu excepția manganului și tehnețiului, scad regulat.

Tabelul 3.6. Structurile cristaline ale metalelor tranziţionale

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A_3	(α-)A_3 (β-)A_2 (822°)	A_2	(α)A_2 (β-)A_1 (>1850°)	α-A_{12} β-A_{13} (742°) γ-A_1 (1095°) δ-A_2 (1133°)	(α-)A_2 (γ-)A_1 (911°) δ-A_2 (1392°) A_3	α-Hex* β-A_1 (500°)	A_1	A_1
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**
A_3 A_2 (1460°)	(α-)A_3 (α-)A_2 (862°)	A_2	A_2	A_3	A_3	A_1	A_1	A_1
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**
A_3 X (1400°)	(α-)A_3 (β-)A_2 (1950°)	A_2	A_2	A_3	A_3	A_1	A_1	A_1

* Aranjare întîmplătoare de straturi compacte ; A_1 reţea cubică compactă ; A_2 reţea cubică centrată intern ; A_3 reţea hexagonală compactă. Cifrele din paranteză indică temperaturile de tranziţie în °C.

Tabelul 3.7. Unele proprietăţi ale elementelor tranziţionale *d*

Element	P.t., °C	P.f., °C	Element	P.t., °C	P.f., °C	Element	P.t., °C	P.f., °C
Sc	1539	2727	Y	1509	2927	La	920	3469
Ti	1680	3300	Zr	1850	4400	Hf	2000	5100
V	1920	3400	Nb	2420	5100	Ta	3000	6000
Cr	1900	2600	Mo	2620	4600	W	3390	5700
Mn	1250	2100	Tc	2140		Re	3170	—
Fe	1539	2500	Ru	2400	3900	Os	2700	4600
Co	1492	2900	Rh	1960	3900	Ir	2443	—
Ni	1453	2820	Pd	1552	3200	Pt	1769	3800
Cu	1083	2580	Ag	961	2180	Au	1063	2660
Zn	419	919	Cd	321	778	Hg	—39	357

Din datele prezentate în tabelul 3.7, în care sînt cuprinse şi elementele zinc, cadmiu, mercur, se constată că aceste trei elemente se caracterizează prin puncte de topire şi de fierbere mult mai joase decît ceilalţi membri ai fiecărei serii (mercurul fiind lichid la temperatura camerei).

În condiţii normale, metalele tranziţionale de tip *d*, sînt în general puţin reactive faţă de nemetale ca oxigen, halogeni, sulf, azot, hidrogen,

apă etc. La temperaturi ridicate însă acestea reacţionează mai mult sau mai puţin energic. În ceea ce priveşte variaţia reactivităţii chimice de-a lungul unei serii, se constată că primii membri ai unei serii sînt în general mai reactivi, în sensul că formează uşor compuşi stabili, în timp ce ultimii membri sînt în general mai puţin reactivi.

Cu azotul, hidrogenul şi carbonul, metalele tranziţionale formează compuşi interstiţiali.

După cum s-a menţionat, cu excepţia cuprului toate elementele din prima serie se comportă ca agenţi reducători faţă de ionul hidroniu, dezvoltînd hidrogen din soluţii acide. Cuprul este atacat numai de acizi cu caracter oxidant. Unele elemente din perioada a cincea şi a şasea prezintă caracter nobil.

Ionii elementelor de la începutul celei de a doua şi a treia serii de metale tranziţionale se caracterizează printr-o mare asemănare în comportarea lor generală (de exemplu ionii Zr^{4+} şi Hf^{4+}) deosebindu-se de elementele corespunzătoare din prima serie (vezi raze ionice şi potenţiale de ionizare).

Combinaţiile metalelor tranziţionale în diversele lor stări de oxidare prezintă o serie de proprietăţi caracteristice prin care acestea se deosebesc de compuşii analogi ai metalelor reprezentative şi care sînt generate de următoarele particularităţi ale ionilor lor:

— prezenţa unui nivel *d* parţial ocupat;

— caracterul slab (de clasă *b*) al majorităţii ionilor metalelor tranziţionale, consecinţă a faptului că electronii *d* formează un nor difuz şi foarte uşor deformabil (v. Cap. 4).

Dintre proprietăţile compuşilor metalelor tranziţionale care pot fi corelate direct cu numărul electronilor *d* prezenţi în ionii metalului respectiv pot fi menţionate în primul rînd paramagnetismul (vezi proprietăţi magnetice) şi culoarea acestora. Într-adevăr, cele mai multe combinaţii ale metalelor tranziţionale se caracterizează prin proprietatea de a fi colorate atît în stare solidă cît şi în soluţie apoasă.

Corelaţia dintre culoarea combinaţiilor acestor elemente şi numărul electronilor *d* prezenţi în ionul metalic respectiv este relativ simplă şi anume, ionii care nu conţin nici un electron *d* (de exemplu Sc^{3+}, Ti^{4+}) sau ionii cu nivelul *d* complet ocupat (de exemplu Cu^{+} şi Zn^{2+}) formează compuşi incolori, asemănători elementelor reprezentative. Ionii cu un nivel *d* parţial ocupat formează însă combinaţii caracteristic colorate. Apariţia absrboţiei în regiunea vizibilă a spectrului, pentru compuşii acestor elemente, este o consecinţă a efectului cîmpului exercitat de vecinătatea ionului metalic respectiv asupra nivelelor lui energetice (vezi cap. „Combinaţii complexe").

Cea de a doua particularitate a majorităţii ionilor metalelor tranziţionale, şi anume caracterul lor slab, de clasă *b*, poate fi corelată cu acţiunea polarizantă mult mai mare a acestora comparativ cu aceea a ionilor metalelor reprezentative. Datorită acestui fapt, relaţia între potenţialul ionic (sarcină ionică/rază cristalină, care indică densitatea de sarcină a ionului) şi natura legăturii formate de ionii acestor elemente, nu este aşa evidentă ca în cazul metalelor reprezentative. În cazul metalelor tranziţionale se constată o dependenţă specifică a acesteia de structura electronică a ionului metalic.

În acest sens, se poate spune că în stări de oxidare inferioare, şi în special elementele din prima serie tranziţională, formează în general combinaţii cu caracter predominant ionic în timp ce în stări superioare, metalele tranziţionale formează combinaţii cu caracter predominant covalent şi numai cu elementele cele mai electronegative (fluor, oxigen, clor).

În stări de oxidare inferioare, metalele tranziţionale se caracterizează printr-un caracter bazic, stărilor de oxidare superioară le corespunde un caracter acid, iar starea tetravalentă prezintă de obicei caracter amfoter. Oxizii şi hidroxizii metalelor tranziţionale, în starea de valenţă superioară, prezintă unele asemănări cu compuşii analogi ai elementelor reprezentative din aceeaşi grupă, de exemplu Mn_2O_7 şi $HMnO_4$ cu Cl_2O_7 respectiv $HClO_4$.

Chimia metalelor tranziţionale este dominată de capacitatea ionilor lor de a funcţiona ca acceptori de electroni faţă de baze Lewis.

Efectele combinate ale razei lor ionice relativ mai mici şi sarcinii nucleare efective mai mari faţă de aceea a ionilor metalelor reprezentative cu aceeaşi sarcină şi număr atomic, de acelaşi ordin împreună cu disponibilitatea orbitalilor *d* pentru legătura chimică explică numărul mare de combinaţii complexe pe care le formează metalele tranziţionale ca şi varietatea mare de structuri pe care acestea le prezintă (vezi cap. „Combinaţii complexe").

3.4. METALE TRANZIŢIONALE DE TIP *f*

Metalele tranziţionale de tip *f* sînt grupate în două serii, fiecare conţinînd 14 elemente, şi anume : prima serie cuprinde elementele cunoscute sub denumirea de *lantanoide* situate în perioada a şasea şi caracterizate din punctul de vedere al structurii electronice prin faptul că nivelul $4f$ este în curs de completare (tranziţionale $4f$) ; cea de a doua serie cuprinde elementele cunoscute sub denumirea de *actinoide*, situate în perioada a şaptea şi caracterizate prin faptul că nivelul $5f$ este în curs de completare (tranziţionale $5f$).

În cele ce urmează se va face o caracterizare generală a elementelor din cele două familii de metale tranziţionale de tip *f*.

3.4.1. LANTANOIDE (Ln)

Sub denumirea de lantanoide sînt cuprinse elementele : ceriu, praseodim, neodim, prometiu, samariu, europiu, gadoliniu, terbiu, disprosiu, holmiu, erbiu, tuliu, yterbiu şi luteţiu, care urmează după lantan în sistemul periodic şi au numerele atomice cuprinse între 58 şi 71.

Lantanoidele reprezintă o grupă unică între elementele chimice, prin asemănarea foarte accentuată a proprietăţilor şi comportării lor generale, atît în stare metalică cît şi sub formă de combinaţii.

Denumirea vine de la primul element al seriei, lantanul, care, din punctul de vedere al structurii electronice, nu este un lantanoid, dar care prezintă multe asemănări în comportarea lui cu acestea.

Pe baza primelor cercetări efectuate asupra lantanoidelor în strînsă legătură cu separarea lor din minereuri, acestea au fost împărţite în pămînturi cerice (de la lantan la samariu), şi pămînturi ytrice (de la europiu la luteţiu). Deşi, la origine, această împărţire se baza pe variaţia unor proprietăţi (magnetismul ionilor şi solubilitatea sulfaţilor) în momen-

tul de față ea a pierdut importanța care i-a fost atribuită inițial, cu toate că termenii ceric și ytric mai sînt uneori întrebuințați.

CARACTERIZAREA GENERALĂ

Structura electronică. Asemănarea mare observată în comportarea generală a acestor elemente a putut fi explicată pe baza structurii electronice a atomilor și ionilor lor.

Date în acest sens au fost furnizate de studiile spectrale (spectre de emisie, arc, scînteie, spectre de raze X, spectre de absorbție) și verificate apoi prin determinări magnetice.

Din examinarea diagramei care reprezintă variația energiei relative a orbitalilor atomici cu Z, în regiunea numerelor atomice caracteristice acestor elemente se constată că la xenon ($Z = 54$) orbitalii atomici disponibili cei mai convenabili din punct de vedere energetic sînt $6s$ și $6p$. Datorită acestui fapt, următorii doi electroni ocupă orbitalul $6s$, ceea ce se întîmplă la elementele cesiu și bariu.

Cu toate acestea, deoarece electronii $6s$ ecranează slab nivelul $4f$, acesta din urmă este supus deodată unei sarcini nucleare efective crescute, ceea ce determină o descreștere bruscă în energia lui. În același timp însă are loc o cădere tot atît de bruscă și în energia nivelului $5d$.

La elementul care urmează după bariu, lantanul, electronul distinctiv este un electron $5d$, deoarece acesta reprezintă nivelul cel mai convenabil din punct de vedere energetic, configurația electronică a stării fundamentale a lantanului fiind (Xe) $5d^1 6s^2$. După lantan însă energia și extinderea spațială a orbitalilor $4f$ descresc astfel încît acest nivel devine mai stabil decît nivelul $5d$. Consecința acestui fapt este ocuparea cu electroni a orbitalilor $4f$ la elementele care urmează după lantan.

În tabelul 3.8 sînt indicate configurațiile electronice ale stărilor fundamentale pentru atomii și ionii tripozitivi ai acestor elemente.

Configurația electronică ideală pentru elementele lantanoide în stare atomică ar putea fi reprezentată ca (Xe)$4f^n 5d^1 6s^2$ ($n = 1, 2 \ldots 14$). În realitate însă această configurație este realizată numai de ceriu, gadoliniu

Tabelul 3.8. Configurațiile electronice exterioae (stări fundamentale) ale atomilor și ionilor tripozitivi ai lantanoidelor

Nr. atomic	Denumire	Simbol	Configurație	
			Ln°	Ln^{+3}
57	Lantan	La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
58	Ceriu	Ce	$4f^2 5d^0 6s^2 (^3H_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$
59	Praseodim	Pr	$4f^3 5d^0 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Neodim	Nd	$4f^4 5d^0 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Prometiu	Pm	$4f^5 5d^0 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
62	Samariu	Sm	$4f^6 5d^0 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Europiu	Eu	$4f^7 5d^0 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gadoliniu	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Terbiu	Tb	$4f^9 5d^0 6s^2 (^4H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Disprosiu	Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2 (^4I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
67	Holmiu	Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2 (^2I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$
68	Erbiu	Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
69	Tuliu	Tu	$4f^{13} 5d^0 6s^2 (^2F_2)$	$4f^{12} (^3H_6)$
70	Yterbiu	Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
71	Lutețiu	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

și luteţiu. Pentru toate celelalte lantanoide electronul $5d$ devine un electron $4f$, astfel încît configurația electronică a acestor elemente poate fi reprezentată ca (Xe) $4f^{n+1}\,6s^2$.

Este ușor de înțeles că acest lucru nu afectează comportarea chimică a lantanoidelor, datorită în primul rînd faptului că diferența între energiile celor două configurații rămîne relativ mică, iar pe de altă parte că formarea speciei ionice Ln^{3+} comună și caracteristică tuturor lantanoidelor impune în aceste cazuri eliminarea unui electron f.

Electronii $4f$ se caracterizează de asemenea prin faptul că extinderea lor spațială, apreciată față de raza metalică, este aproximativ jumătate din aceea a electronilor $3d$ ai metalelor tranziționale. Datorită acestui fapt electronii $4f$ au o contribuție extrem de neînsemnată la comportarea chimică a acestor elemente, ceea ce pe lîngă alți factori explică asemănarea lor remarcabilă din acest punct de vedere. Prin faptul că electronii $4f$ nu participă la formarea legăturilor chimice, lantanoidele se deosebesc de elementele tranziționale de tip d, ai căror electroni d fiind situați la periferia atomului, contribuie la determinarea stării de valență a elementelor respective.

Ecranarea electronilor $4f$ explică de asemenea asemănarea observată în proprietățile ionilor tripozitivi ai lantanoidelor și acelea ale ionilor tripozitivi ai celorlalte elemente din grupa III B, ca o consecință directă a asemănării configurației lor electronice exterioare.

Stări de oxidare. Din punct de vedere chimic lantanoidele, ca de altfel și celelalte elemente din grupa III B, se caracterizează prin starea de oxidare trei, care apare atît în compușii în stare solidă cît și în soluții apoase sau neapoase. Electronii de valență sînt în toate cazurile cei doi electroni $6s$ ca și electronul $5d$, atunci cînd acesta există, iar în caz contrar unul din electronii $4f$. Speciile ionice Ln^{3+} se caracterizează printr-o configurație electronică exterioară de tip gaz rar. Cu toate că au tendința de a forma cationi Ln^{3+} stabili, lantanoidele nu se aseamănă cu metalele tranziționale cum ar fi cromul sau cobaltul. În stare metalică lantanoidele sînt mult mai reactive și mult mai asemănătoare din acest puct de vedere cu mealele alcalino-pămîntoase decît cu majoritatea metalelor tranziționale. Această comportare poate fi ilustrată de suma primelor trei energii de ionizare, care pentru lantanoide variază de la 3500 la 4200 $kJmol^{-2}$ (36 la 44 eV) în timp ce pentru Cr^{3+} aceasta este 5230 $kJmol^{-1}$ (54,2 eV) iar pentru Co^{3+} 5640 $kJmol^{-2}$ (58,4 eV).

Unele lantanoide prezintă proprietatea de a funcționa și în alte stări de oxidare decît cea caracteristică grupei.

Primele lantanoide pentru care s-a stabilit proprietatea de a funcționa ca elemente în stare de oxidare patru au fost ceriul, terbiul și praseodimul, iar în stare de oxidare doi europiul, yterbiul și samariul. Ulterior, la seria primelor lantanoide s-au adăugat neodimul și disprosiul, iar la seria ultimelor neodimul, tuliul și ceriul (tab. 3.9).

Posibilitatea unora dintre aceste elemente de a funcționa într-o stare de oxidare inferioară sau superioară celei caracteristice grupei a fost explicată prin tendința elementelor respective de a realiza una din configurațiile : $4f^0$ (de exemplu ceriu (IV)), $4f^7$ (europiu(II), terbiu(IV)), respectiv $4f^{14}$ (yterbiu(II)), caracterizate printr-o stabilitate deosebită. După cum s-a menționat deja, stările de oxidare doi respectiv patru ale lantanoidelor nu sînt limitate însă la elementele imediat adiacente lantanului, gadoliniului și luteţiului. În speciile ionice samariu(II), neodim(II), praseodim

Tabelul 3.9. **Stări de oxidare ale lantanoidelor**

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	4 3 (2)	(4) 3	(4) 3 (2)	3	3 2	3 2	3 2	(4) 3	(4) 3	3	3	3 (2)	3 2	3

(În paranteză sînt indicate stările de oxidare necunoscute în soluție)

(IV), disprosiu(IV) și neodim(IV) nu se realizează nici una din configurațiile menționate. Acest lucru trebuie interpretat ca indicînd faptul că și alți factori pot contribui la stabilizarea unei anumite specii ionice și, în consecință, proprietatea unor lantanoide de a funcționa ca elemente în stare de oxidare doi, respectiv patru nu poate fi asociată numai cu stabilitatea suplimentară a configurațiilor $4f^0$, $4f^7$ și $4f^{14}$.

Cu toate acestea, spre deosebire de actinoide, în seria lantanoidelor efectul stabilității suplimentare atribuit configurațiilor $4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$ este confirmat de o serie de date experimentale. Astfel, stabilitatea în soluție apoasă a speciilor di-, respectiv tetravalente, caracterizate prin una din configurațiile electronice menționate, ceriu(IV) respectiv europiu(II) pe de o parte, puterea oxidantă respectiv reducătoare a speciilor ionice, care nu posedă vreuna din aceste configurații, praseodim(IV), samariu(II) pe de altă parte, sînt o dovadă directă în acest sens. De asemenea, poate fi menționat faptul că stările de oxidare doi respectiv patru sînt mult mai caracteristice stării solide decît sistemelor în soluție. Acest lucru ar putea fi interpretat în sensul că, în condițiile în care cationii sînt izolați, transferul de electroni devine mai dificil.

Valorile potențialelor normale (tab. 3.10) sînt de asemenea o dovadă în sprijinul diferențelor observate în stabilitatea diverselor specii ionice ale lantanoidelor în soluție apoasă.

Tabelul 3.10. **Potențialele normale ale lantanoidelor**

Simbol	$E_0(Ln^{3+}/Ln)$,	$E_0(Ln^{3+}/Ln^{2+})$,	$E_0(Ln^{3+}/Ln^{4+})$, V
La	−2,522	−3,8	—
Ce	−2,483	−3,5	−1,74[a]
Pr	−2,462	−3,0	
Nd	−2,431	−2,8	circa −2,86
Pm	−2,423	−2,5	
Sm	−2,414	−1,5	
Eu	−2,407	−0,35	
Gd	−2,397	−3,6	
Tb	−2,391	−3,5	
Dy	−2,353	−2,6	
Ho	−2,319	−2,9	
Er	−2,296	−3,1	
Tm	−2,278	−2,3	
Yb	−2,267	−1,1	
Lu	−1,255		

[a] în soluție de perclorat

Astfel, valorile potențialelor ε^0 (Ln^{3+}/Ln^{2+}) obținute pentru elementele neodim și tuliu conduc la concluzia că ionii dispozitivi ai acestor elemente sînt foarte nestabili din punct de vedere termodinamic. Diclorurile acestor elemente se dizolvă în apă cu dezvoltare de hidrogen și formarea ionilor tripozitifi respectivi.

Valorile potențialelor ε^0 (Ln^{3+}/Ln) situate într-un domeniu foarte îngust (de la $-2{,}522$ la $-2{,}255$ V), în comparație cu valorile observate pentru elementele tranziționale de tip d, prezintă o variație regulată cu numărul atomic.

Dimensiuni atomice și ionice. După cum se știe, razele atomice și ionice ale elementelor prezintă o variație periodică funcție de numărul atomic.

Razele ionilor tripozitivi ai lantanoidelor (calculate fie din volumele moleculare ale compușilor lor, fie din distanțele reticulare) prezintă însă o descreștere continuă, aproape liniară, funcție de numărul atomic al acestora. Acest fenomen denumit de Goldschmidt *contracția lantanoidelor*, este o consecință directă a ecranării slabe a unui electron $4f$ de ceilalți electroni $4f$. Datorită acestui fapt, cu creșterea lui Z și prin urmare a numărului de electroni din nivelul $4f$, fiecare electron suferă o atracție electrostatică suplimentară din partea nucleului.

Creșterea sarcinii nucleare efective cu Z determină descreșterea în mărime a întregului aranjament $4f^n$ și în consecință o descreștere în mărimea atomilor și ionilor acestor elemente cu numărul atomic.

În tabelul 3.11 sînt prezentate valorile razelor ionice ale lantanoidelor în diversele lor stări de oxidare, iar diagrama din figura 3.8 indică variația razelor ionilor tripozitivi ai acestor elemente funcție de Z.

Descreșteri asemănătoare în razele ionice funcție de numărul atomic se observă și pentru ionii Ln^{2+} respectiv Ln^{4+} ai lantanoidelor, după cum indică de altfel și datele (disponibile pînă în momentul de față) din tabelul 3.11.

Tendința unei variații liniare observată pentru razele ionilor tripozitivi ai lantanoidelor cu numărul de ordine poate fi interpretată ca indicînd faptul că nivelul $4f$ este ecranat de norul electronic exterior. Datorită

Tabelul 3.11. Razele atomice și ionice ale lantanoidelor

Nr. atomic	Simbol	Raza atomică[a]	Raza ionică, nm		
			Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{2+}
58	Ce	0,1824 (γ)		0,1034	0,092
59	Pr	0,1828 (α)		0,1013	0,090
60	Nd	0,1821		0,0995	
61	Pm	0,1810[b]		0,0978[b]	
62	Sm	0,1802 (α)	0,111	0,0964	
63	Eu	0,2042	0,109	0,0950	
64	Gd	0,1802 (α)		0,0983	
65	Tb	0,1782 (α)		0,0923	0,084
66	Dy	0,1773		0,0908	
67	Ho	0,1766		0,0894	
68	Er	0,1757		0,881	
69	Tm	0,1764	0,094	0,8609	
70	Yb	0,1940	0,093	0,0858	
71	Lu	0,1734		0,0848	

[a] Pentru numărul de coordinație 12 și modificația indicată
[b] Evaluată

acestui fapt, spre deosebire de ceea ce se observă la metalele tranziționale de tip *d*; vecinătatea ionului lantanoidic are un efect mic sau practic nu are nici un efect asupra mărimii ionului respectiv.

Din cauza contracției lantanoidice, raza ionului Y^{3+} cu număr atomic mult mai mic ($Z = 39$) este aproape egală cu aceea a ionului Er^{3+} ($Z = 68$). Acesta este unul din motivele pentru care ytriul se găsește în natură împreună cu lantanoidele grele și are proprietăți asemănătoare acestora.

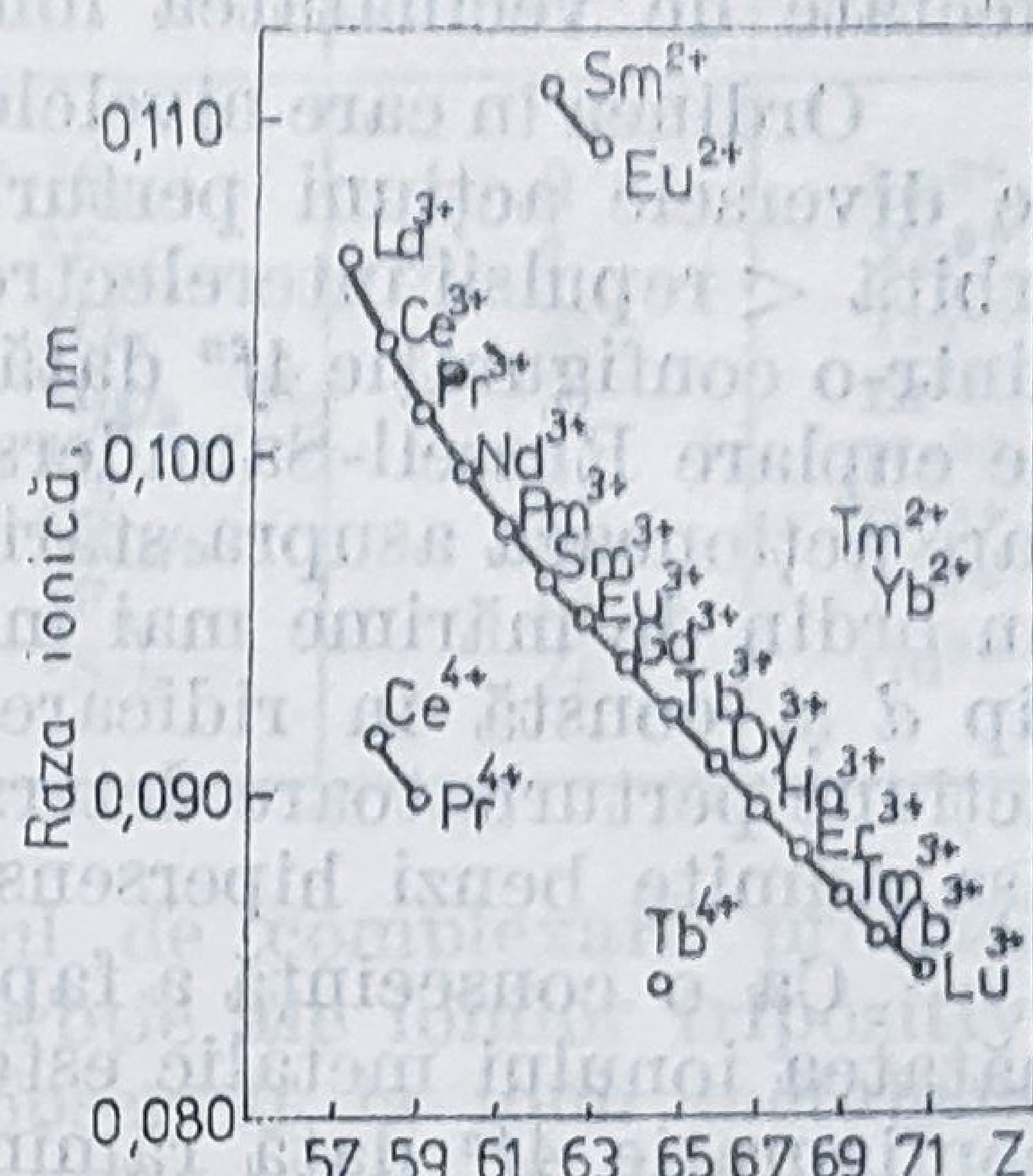


Figura 3.8. — Variația razelor ionice la lantanoide funcție de *Z*.

Efectul contracției lantanoidice se resimte și la elementele care urmează după acestea în sistemul periodic. Consecința acestui fapt este apropierea din punctul de vedere al mărimii volumului atomic și ionic a elementelor din perioada 6 (elemente 5*d*) de cele din perioada 5 (elemente 4*d*) ale aceleiași grupe (de exemplu hafniul are aproape același volum atomic și ionic ca și zirconiul; același lucru este valabil și pentru perechile de elemente niobiu—tantal, molibden—wolfram etc.). Acest fapt determină, la rîndul său, asemănarea foarte mare observată în comportarea chimică a acestor elemente.

Razele atomice ale lantanoidelor, determinate din distanțele reticulare ale rețelelor metalice, prezintă o variație diferită. Cu excepția europiului, yterbiului și într-o măsură mai mică a ceriului, razele atomice ale lantanoidelor prezintă o descreștere ușoară cu numărul atomic. Europiul și yterbiul au raze atomice mult mai mari decît ar fi de așteptat, iar ceriul prezintă o abatere în sens contrar, însă mult mai mică.

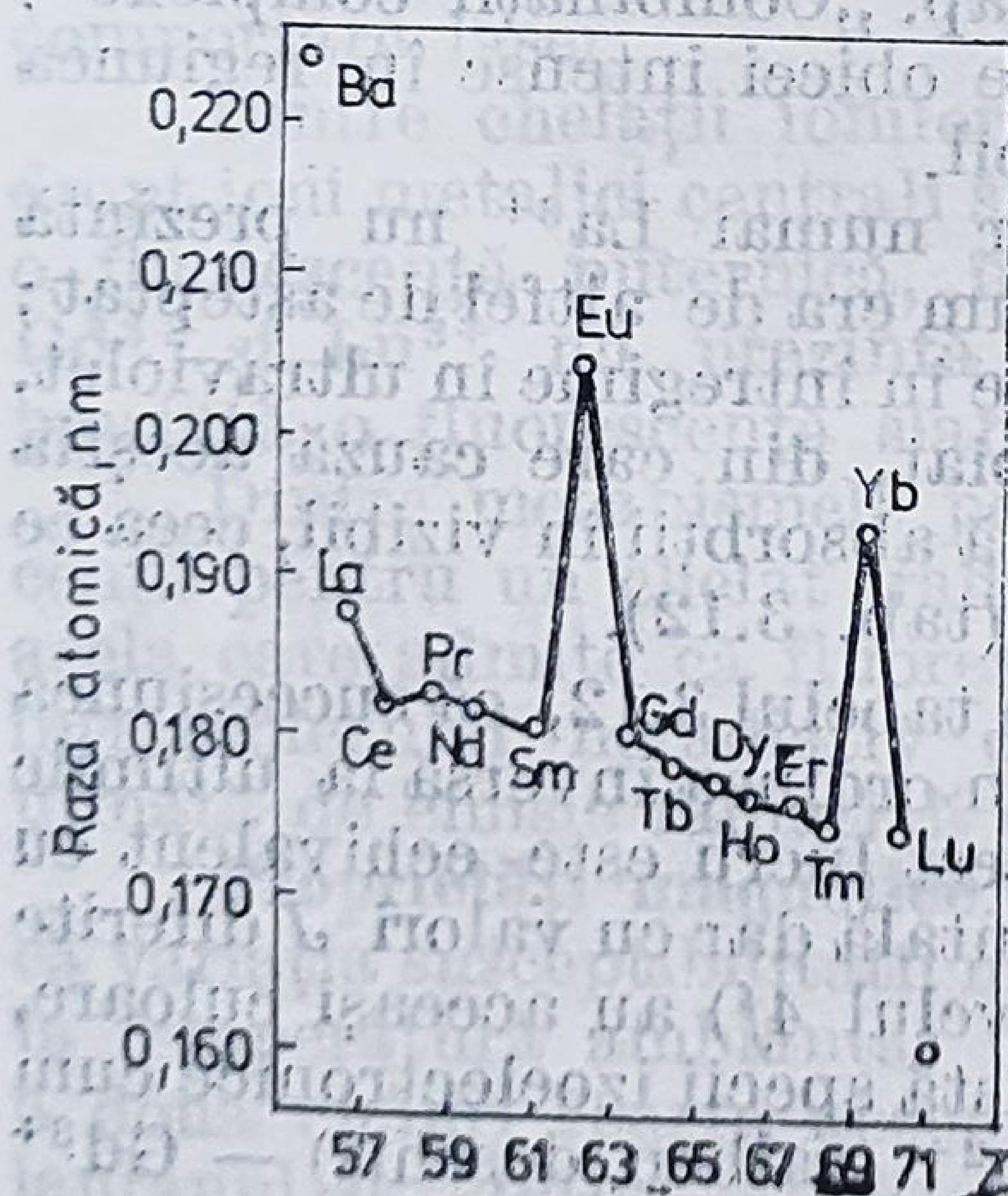


Figura 3.9. — Variația razelor atomice ale lantanoidelor.

Abaterile menționate ar putea fi explicate pe baza tendinței elementelor respective de a funcționa în alte stări de oxidare decît cea caracteristică grupei. În acest sens se poate admite că în stare metalică europiul și yterbiul există sub formă de specii Ln^{2+} cu volum mai mare (contribuind numai cu doi electroni la legătura metalică), iar ceriul există sub formă de specii Ce^{4+} cu volum mai mic, în timp ce celelalte lantanoide se găsesc numai sub formă de ioni Ln^{3+}, contribuind cu trei electroni la legătura metalică.

Valorile razelor ionice și atomice ale elementelor lantanoide cuprinse în tabelul 3.11 ca și variația acestora funcție de numărul atomic, indicată în diagramele din figurile 3.8 și 3.9 (în care pentru comparație sînt incluse și elementele bariu respectiv hafniu) ilustrează cele menționate mai sus.

Proprietăți optice. Interpretarea proprietăților optice ale ionilor lantanoidelor trebuie făcută în directă corelare cu stările energetice carac-

teristice configurațiilor f^n. În acest sens, este important de menționat faptul că, datorită ecranării electronilor $4f$ față de cîmpurile externe, stările energetice care rezultă din configurațiile $4f^n$ vor fi foarte puțin afectate de vecinătatea ionilor respectivi.

Ordinea în care nivelele energetice ale unui astfel de ion sînt afectate de diversele acțiuni perturbatoare este : cîmp cristalin < cuplare spin-orbită < repulsii interelectronice. Aceasta înseamnă că stările care rezultă dintr-o configurație $4f^n$ dată pot fi descrise cu bună aproximație de schema de cuplare Russell-Saunders (v. și tab. 12.15). Efectul cîmpului cristalin care acționează asupra stărilor J ale ionului metalic este cu aproximativ un ordin de mărime mai mic decît în cazul elementelor tranziționale de tip d și constă în ridicarea degenerării $(2J + 1)$ a acestora. Această acțiune perturbatoare determină structura fină a unor benzi de absorbție, așa numite benzi hipersensitive.

Ca o consecință a faptului că interacțiunea electronilor $4f^n$ cu vecinătatea ionului metalic este slabă, stările energetice care rezultă dintr-o configurație $4f^n$ dată rămîn aproape aceleași în majoritatea compușilor elementului considerat, atît în stare solidă cît și în soluție. Acest lucru este echivalent cu a spune că pentru un element lantanoid dat spectrul de absorbție nu diferă într-o măsură importantă de la un compus la altul.

În spectrele de absorbție ale compușilor lantanoidelor se pot observa trei grupe de benzi de absorbție atribuite de Jorgensen după cum urmează :

— tranzițiilor interne $f-f$, interzise Laporte pentru ionul liber, între starea fundamentală a configurației $4f^n$ și o stare J excitată. Aceste tranziții determină apariția unor benzi de intensitate absolută redusă (ε_{max} circa 0,5) dar foarte înguste, care uneori sînt asemănătoare liniilor chiar la temperatura camerei, ceea ce permite evaluarea stărilor energetice și în consecință a proprietăților magnetice ;

— tranzițiilor permise $4f^n - 4f^{n-1}\,5d^1$, care determină apariția unor benzi intense și relativ largi, observate în regiunea ultraviolet a spectrului ;

— tranzițiilor cu transfer de sarcină (vezi cap. „Combinații complexe") care determină apariția unor benzi largi și de obicei intense în regiunea ultraviolet, uneori putînd să apară și în vizibil.

Dintre ionii tripozitivi ai lantanoidelor numai La^{3+} nu prezintă absorbție în domeniul 2000—10000 Å, după cum era de altfel de așteptat ; ionii Ce^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} și Tb^{3+} absorb aproape în întregime în ultraviolet, iar Yb^{3+} absoarbe numai în infraroșu apropiat, din care cauză aceștia sînt incolori. Ionii celorlalte lantanoide prezintă absorbții în vizibil, ceea ce determină culorile caracteristice ale acestora (tab. 3.12).

De remarcat faptul, așa cum reiese și din tabelul 3.12, că succesiunea de culori a primelor șapte elemente se repetă în ordinea inversă la ultimile șapte (cu excepția ionilor Pm^{3+} și Ho^{3+}). Acest lucru este echivalent cu a spune că ionii care au aceeași stare fundamentală dar cu valori J diferite (ionii cu n respectiv $(14 - n)$ electroni în nivelul $4f$) au aceeași culoare, sau culori asemănătoare. Cu toate acestea există specii izoelectronice cum sînt : Sm^{2+} (roșu-brun) — Eu^{3+} (incolor), Eu^{2+} (galben deschis) — Gd^{3+} (incolor) și Yb^{2+} (verde) — Lu^{3+} (incolor) care au aceleași stări fundamentale dar culori foarte diferite. Regularitatea observată în variația culorii nu poate fi interpretată satisfăcător în modul indicat deoarece, după cum se știe, absorbția energiei depinde de mai multe stări energetice nu numai de starea fundamentală. Altfel spus, repetarea culorii ionilor tripozitivi ai lantanidelor este un fenomen mult mai complex.

Tabelul 3.12. Culorile ionilor tripozitivi ai lantanoidelor.

Ionul	Numărul de electroni impari	Starea fundamentală	Culoarea	Starea fundamentală	Numărul de electroni impari	Ionul
La^{3+}	0	$^1S_0$	Incolor	$^1S_0$	0	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	Incolor	$^2F_{7/2}$	1	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2	$^3H_4$	Verde	$^3H_6$	2	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	Roșu	$^4I_{15/2}$	3	Er^{3+}
Pm^{3+}	4	$^5I_4$	Roz-galben	$^5I_8$	4	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	Galben	$^6H_{15/2}$	5	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	Incolor	$^7F_6$	6	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	Incolor	$^8S_{7/2}$	7	Gd^{3+}

Datorită ecranării nivelului $4f^n$ procesul de complexare produce o perturbare mai redusă în spectrele de absorbție ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor, în comparație cu efectul observat la ionii metalelor tranziționale de tip *d*.

Modificările observate constau în general în deplasări mici ale unor benzi (de obicei către lungimi de undă mai mari), în apariția unei structuri fine, dar numai pentru anumite benzi și în modificarea intensității unor benzi.

Aceste date au fost interpretate ca indicînd o participare neesențială a orbitalilor $4f$ la legătură, deși o anumită contribuție nu poate fi complet exclusă, după cum indică și unele modificări (deplasarea unor benzi de absorbție) observate în spectrele ionilor Ln^{3+} în urma procesului de complexare.

Pentru mulți compuși ai lantanoidelor trivalente este bine cunoscută proprietatea de a prezenta fenomenul de fluorescență.

Mult studiate din acest punct de vedere au fost combinațiile complexe și în mod deosebit chelații lantanoidelor, dintre care unii prezintă comportare laser.

Dintre chelații ionilor tripozitivi ai lantanoidelor aceia conținînd drept ioni metalici centrali specii ca : Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} și Dy^{3+}, prezintă o fluorescență puternică, în timp ce chelații conținînd spe iile La^{3+}, Gd^{3+} și Lu^{3+} nu prezintă fluorescență. Chelații celorlalte lantanoide prezintă o fluorescență slabă.

Dintre mecanismele pe baza cărora s-a explicat emisia de fluorescență pentru un chelat iradiat, de cea mai mare importanță pare să fie acela care admite că fluorescența apare ca o consecință a unui transfer intramolecular neradiativ de energie de la ligandul excitat la cation, urmată de emisie radiativă de la ionul metalic.

Proprietăți magnetice. În anul 1908, Urbain și Yantsch au arătat că variația susceptibilității magnetice a oxizilor lantanoidelor (determinată la temperatura ambiantă) funcție de numărul atomic apare sub forma a două cicluri foarte accentuate. La extremitățile acestora se situează lantanul și lutețiul, ai căror ioni tripozitivi sînt diamagnetici, poziția de minim fiind ocupată de samariu.

Paramagnetismul ionilor din primul ciclu (grupa cerică) este relativ scăzut, pentru unii din ionii celui de al doilea ciclu însă susceptibilitățile magnetice au valori superioare chiar acelora ale elementelor din grupa fierului.

Cu excepţia europiului şi samariului tripozitivi, susceptibilităţile magnetice ale ionilor celorlalte lantanoide observate la temperatura camerei concordă cu acelea calculate cu ajutorul expresiei:

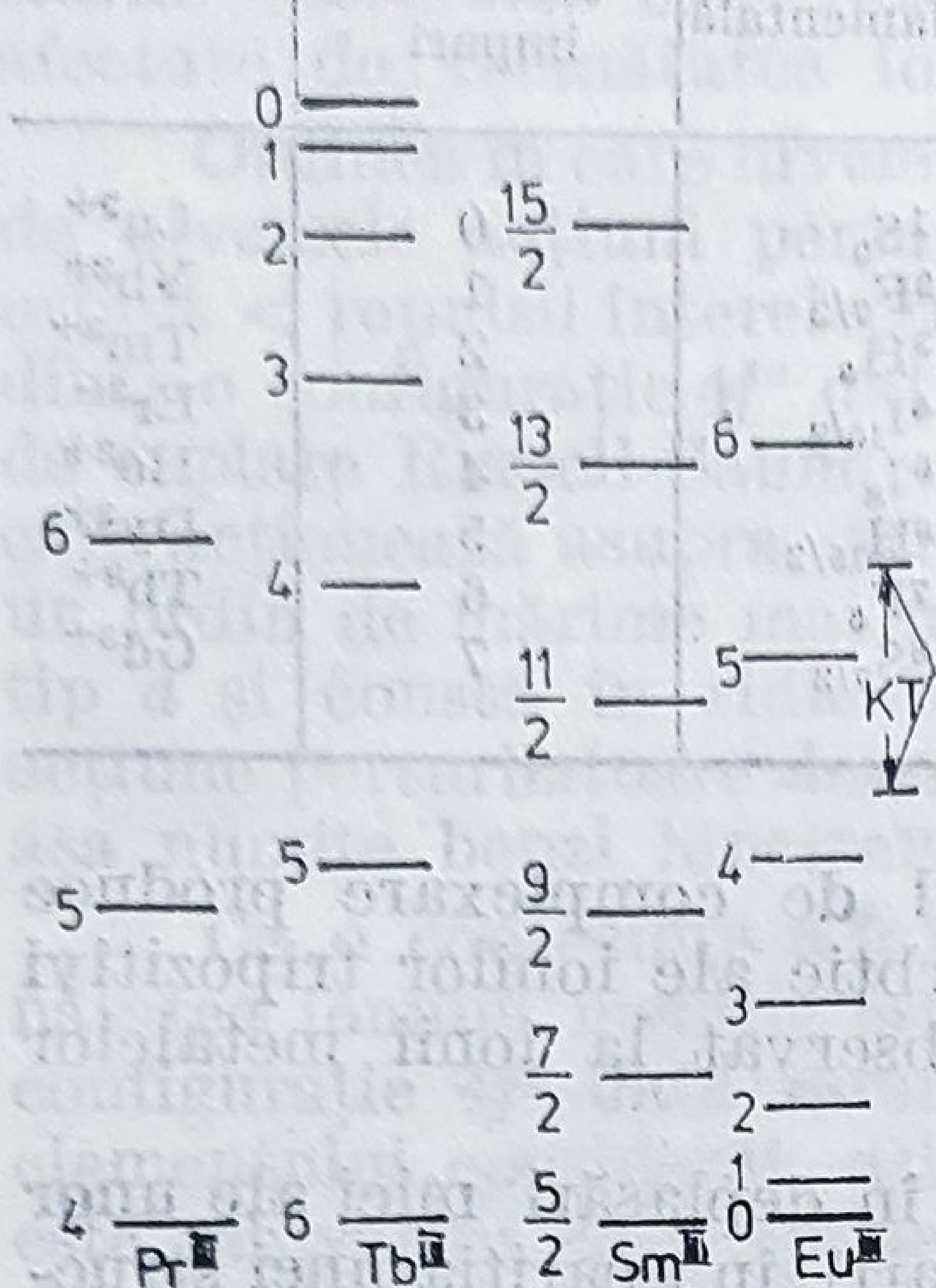


Figura 3.10. — Energiile stărilor fundamentale şi excitate ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor.

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$

(unde g este factorul de scindare al lui Landé; N — numărul lui Avogadro; μ_B — magnetonul lui Bohr; J — vectorul sumă al stărilor L şi S; k—constanta lui Boltzmann şi T — temperatura absolută) în care sînt considerate atît contribuţiile orbitale cît şi cele de spin.

Printr-o tratare mecanic-cuantică mult mai riguroasă, van Vleck a arătat însă că relaţia menţionată mai sus presupune diferenţe mari între stările J adiacente în comparaţie cu kT. În figura 3.10 sînt indicate energiile stărilor fundamentale şi ale stărilor excitate cele mai joase (ale primilor multipleţi excitaţi) ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor.

Din examinarea acestor date se constată că starea fundamentală a fiecărui ion Ln^{3+}, cu excepţia ionilor Eu^{3+} şi Sm^{3+}, este bine separată de prima stare excitată, printr-o energie de cîteva ori mai mare ca mărimea kT. Aceasta înseamnă că pentru nici unul din aceşti ioni starea excitată nu va fi ocupată cu electroni decît la temperaturi foarte înalte.

Spre deosebire de aceştia, ionii Sm^{3+} şi Eu^{3+} posedă, după cum indică şi datele din figura 3.10, stări excitate joase, suficient de apropiate de starea fundamentală (separarea fiind comparabilă cu mărimea kT) pentru a face posibilă popularea acestora într-o anumită măsură, chiar la temperatura camerei. Pentru ionul Eu^{3+} separarea stării fundamentale de primele stări excitate este astfel încît apare posibilă popularea chiar şi a celei de a doua stări excitate.

Abaterea menţionată iniţial a momentelor magnetice determinate experimental pentru ionii Eu^{3+} şi Sm^{3+} faţă de valorile calculate este o consecinţă directă a populării cu electroni a stărilor J de energie joasă ale acestora.

Prin considerarea contribuţiei rezultate din popularea acestor stări excitate s-au putut calcula şi pentru aceşti ioni momente magnetice în bună concordanţă cu valorile obţinute experimental după cum indică diagramele din figura 3.11.

Este de remarcat faptul, care de altfel se desprinde şi din figura 3.11, că pentru ionii tripozitivi ai lantanoidelor nu există o corelare directă între valoarea momentului magnetic şi numărul de electroni impari. Astfel, de exemplu, ionul Gd^{3+} deşi reprezintă specia cu numărul maxim de electroni impari nu este caracterizat prin valoarea maximă a momentului magnetic, aşa cum se întîmplă la metalele tranziţionale de tip d. Această comportare este o consecinţă a faptului că pentru toţi ionii Ln^{3+}, cu

excepția ionului Gd^{3+}, se constată o contribuție orbitală însemnată la momentul magnetic. Pentru specia Gd^{3+} ($4f^7$), caracterizată printr-o stare fundamentală singlet, momentul magnetic permanent se calculează pe baza relației de spin.

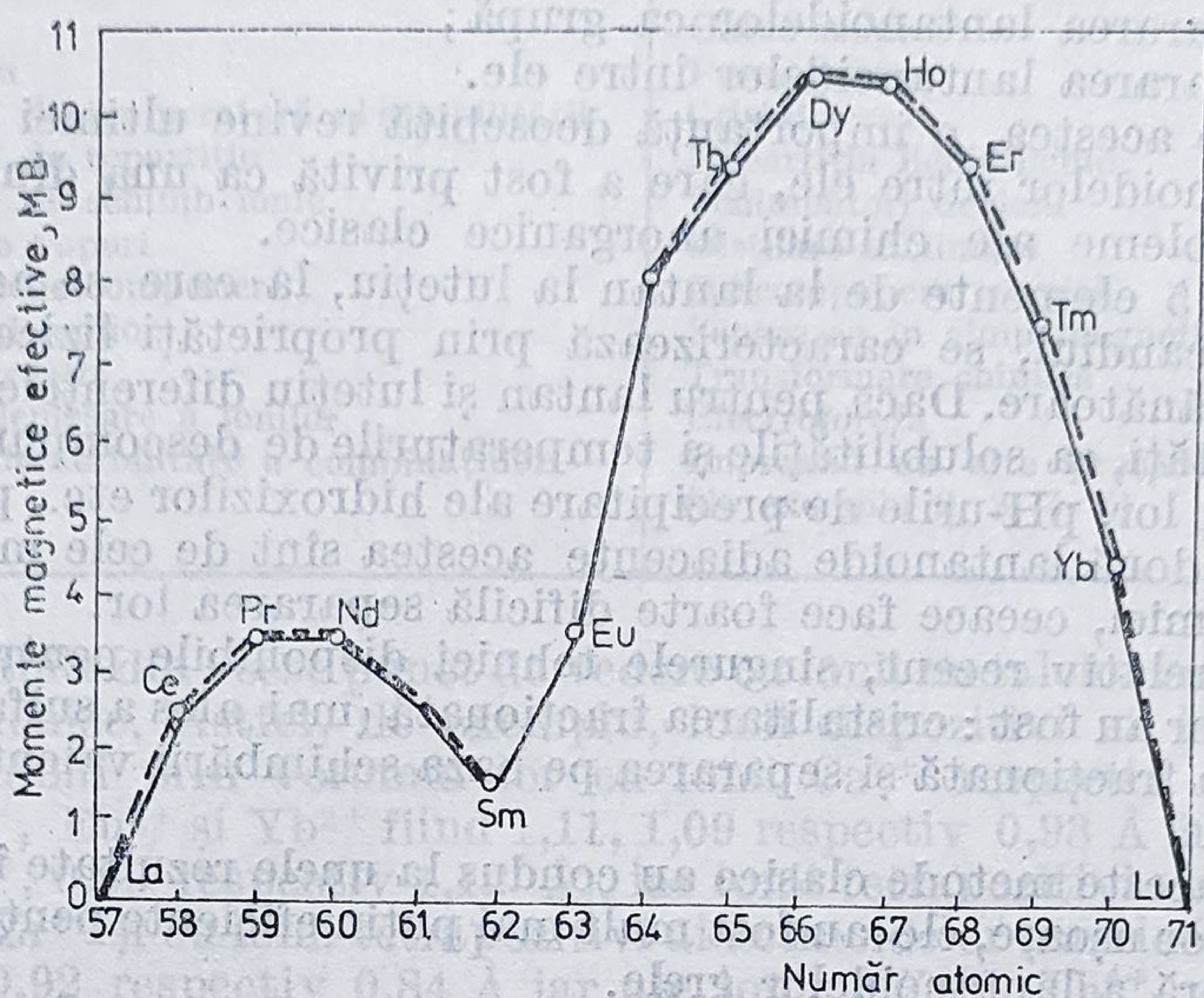


Figura 3.11. — Momentele magnetice efective ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor la temperatura camerei.

Datorită ecranării electronilor $4f$, față de influența altor ioni din imediata lor vecinătate, era de așteptat ca momentele magnetice ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor să fie independente de natura compusului considerat (de natura anionului sau a agentului de complexare) ca și de starea acestora (solidă, soluție, stare metalică).

Cu toate acestea, momentele magnetice ale ionilor Ln^{3+} observate la temperatura camerei sînt aproape dar nu în întregime independente de natura compusului studiat și mai precis de diluția magnetică realizată în acesta.

Comportarea magnetică a ionilor di- respectiv tetrapozitivi ai lantanoidelor este foarte asemănătoare aceleia a ionilor tripozitivi izoelectronici. Astfel, de exemplu, momentul magnetic permanent al ionului Eu^{2+} este același ca cel al ionului Gd^{3+} și spre deosebire de ionul Eu^{3+} susceptibilitatea magnetică a ionului Eu^{2+} ca de altfel și cea a ionului Gd^{3+} urmează legea Curie.

Momentul magnetic al ionului Sm^{2+} prezintă aceeași variație cu temperatura ca și acela al ionului Eu^{3+} izoelectronic.

Aceste date sînt interpretate ca indicînd aceeași configurație electronică a stării fundamentale pentru ionii respectivi.

Singura excepție pare să fie ceriul tetravalent, care, asemănător ionului La^{3+} izoelectronic, ar trebui să fie diamagnetic, dar care în realitate prezintă un paramagnetism foarte slab, independent de temperatură.

Separarea lantanoidelor. Asemănarea mare în proprietățile fizice și chimice ale lantanoidelor face aproape inevitabilă prezența lor în aceleași minereuri și explică dificultățile considerabile întîlnite în separarea lor. Datorită acestui fapt obținerea lantanoidelor din minereurile lor, sub

forma unor indivizi chimic puri, reprezintă o operație deosebit de laborioasă și complexă care presupune mai multe etape și anume :

— concentrarea mineralului ;
— prelucrarea chimică ;
— separarea lantanoidelor ca grupă ;
— separarea lantanoidelor între ele.

Dintre acestea, o importanță deosebită revine ultimei etape, separarea lantanoidelor între ele, care a fost privită ca una dintre cele mai dificile probleme ale chimiei anorganice clasice.

Cele 15 elemente de la lantan la luteţiu, la care se adaugă ytriul şi uneori scandiul, se caracterizează prin proprietăţi fizice şi chimice foarte asemănătoare. Dacă pentru lantan şi luteţiu diferenţele între diversele proprietăţi, ca solubilităţile şi temperaturile de descompunere termică ale sărurilor lor, pH-urile de precipitare ale hidroxizilor etc., pot fi relativ mari, între două lantanoide adiacente acestea sînt de cele mai multe ori extrem de mici, ceeace face foarte dificilă separarea lor.

Pînă relativ recent, singurele tehnici disponibile pentru separarea lantanoidelor au fost : cristalitarea fracţionată (mai ales a sulfaţilor dubli), precipitarea fracţionată şi separarea pe baza schimbării valenţei (reducere şi oxidare).

Deşi aceste metode clasice au condus la unele rezultate în separarea lantanoidelor uşoare, ele au fost mult mai puţin eficiente pentru obţinerea în stare pură a lantanoidelor grele.

Prin dezvoltarea tehnicii de separare prin extracţie cu solvenţi şi a cromatografiei cu schimbători de ioni, procedeele clasice menţionate mai sus au devenit, cu puţine excepţii, învechite, iar separarea lantanoidelor a încetat să mai fie privită ca o problemă dificilă.

Creşterea considerabilă în ultimul timp a producţiei acestor elemente a stimulat dezvoltarea cercetărilor în domeniul metodelor de separare.

Este de menţionat faptul că nu toate metodele de separare care au fost elaborate şi studiate în ultimul timp au găsit aplicaţii practice importante, fie datorită faptului că acestea sînt mai puţin eficiente decît altele, fie că produsul separării este obţinut într-o formă din care este greu de recuperat.

Printre acestea pot fi menţionate : cromatografia pe hîrtie şi în strat subţire, electroforeza şi altele.

Diversele metode elaborate în vederea separării lantanoidelor se bazează pe variaţia unei proprietăţi a compuşilor lor care prezintă o diferenţă suficientă de la un element la altul. În tabelul 3.13 sînt indicate proprietăţile lantanoidelor a căror variaţie de-a lungul seriei a permis elaborarea unei metode de separare.

Toate metodele de separare indicate în acest tabel au fost aplicate în laborator, la scară industrială însă numai primele cinci.

Merită să fie menţionat faptul că prin asocierea procesului de complexare metodelor de se parare prin extracţie cu solvenţi şi schimbători de ioni, acestea s-au impus ca cele mai utile şi mai eficiente tehnici în separarea lantanoidelor, permiţînd separări la scară mare.

Combinaţiile lantanoidelor. Caracteristica principală a combinaţiilor lantanoidelor în diversele lor stări de oxidare este caracterul lor predominant ionic. Acest lucru, confirmat de o serie de date experimentale, este o consecinţă directă a volumului relativ mare al ionilor lantanoidelor în toate stările de oxidare. Pentru o stare de oxidare dată, ionii lantanoidelor

Tabelul 3.13. **Proprietățile lantanoidelor pe care se bazează metodele de separare**

Proprietatea	Procedeu de separare
1. Valența	Oxido-reducere
2. Solubilitatea	Precipitarea
3. Coeficientul de temperatură al solubilității	Cristalizarea
4. Coeficientul de repartiție	Repartiția lichid-lichid
5. Coeficientul de schimb ionic	Schimbători de ioni
6. Tensiune de vapori	Distilare-sublimare
7. Presiune de descompunere	Descompunere termică
8. Magnetismul ionilor	Separarea în cîmp magnetic
9. Viteza de reacție	Transformare chimică
10. Viteza de deplasare a ionilor	Electroforeza
11. Constanta de stabilitate a combinațiilor complexe	Împreună cu alte procedee de separare (de exemplu 2, 3, 4, 5)

sînt comparabili din acest punct de vedere cu ionii metalelor care formează combinații ionice. Astfel, de exemplu, ionii dispozitivi ai lantanoidelor sînt comparabili prin volumul lor cu ionii Ca^{2+} respectiv Sr^{2+} (razele ionilor Sm^{2+}, Eu^{2+} și Yb^{2+} fiind 1,11, 1,09 respectiv 0,93 Å iar ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+}, 0,99 respectiv 1,12 Å), iar ionii tetrapozitivi sînt comparabili cu ionii Zr^{4+} și cu ionii tetrapozitivi ai actinoidelor (razele ionilor Ce^{4+}, Tb^{4+} fiind 0,92 respectiv 0,84 Å iar ale ionilor Zr^{4+}, Th^{4+}, Am^{4+}, 0,79, 0,99 respectiv 0,89 Å). O consecință directă a asemănării menționate în mărimea relativă a ionilor sînt asemănările observate în alte proprietăți ale combinațiilor respective ca de exemplu solubilitatea acestora și numeroasele cazuri de izomorfism.

Marea majoritate a combinațiilor lantanoidelor (halogenuri, azotați, perclorați etc.) se caracterizează prin proprietăți specifice combinațiilor cu caracter ionic (puncte de topire înalte, conductibilitate electrică în soluție și în stare topită, solubilitate în solvenți polari etc.).

Datele disponibile referitoare la proprietățile fizice, atît ale combinațiilor în stare solidă cît și în soluție, indică o descreștere ușoară în caracterul ionic al acestora de la combinațiile lantanului la acelea ale lutețiului, prezisă de altfel pe baza contracției lantanoidelor.

Pe lîngă acest caracter general, combinațiile lantanoidelor în diversele stări de oxidare prezintă și o serie de alte particularități, atît în stare solidă cît și în soluție, care vor fi menționate pe scurt. După cum s-a indicat deja, toate lantanoidele formează combinații caracteristice în stare de oxidare (III).

Ionii tripozitivi ai lantanoidelor, Ln^{3+}, se combină practic cu toți anionii.

Datorită faptului că diferențele în razele ionice sînt insuficiente pentru a determina modificări în structura cristalină, pentru o serie de combinații ale lantanoidelor există cazuri de izomorfism pentru aproape întreaga serie. Dintre acestea pot fi menționate combinațiile $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, $Ln(BO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, ca și azotații dubli de forma $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3\,M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$ (M^{II} = Mg, Zn, Ni, Mn) și $Ln(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$.

Solubilitatea combinațiilor lantanoidelor în apă sau solvenți neapoși nu prezintă o anumită regularitate. Azotații, perclorații, halogenurile —

cu excepţia fluorurilor, bromaţii, acetaţii sînt solubili în apă şi se separă din soluţie sub formă de cristalohidraţi. Fluorurile, oxizii, hidroxizii, carbonaţii, oxalaţii, fosfaţii sînt combinaţii greu solubile. De remarcat faptul că această ultimă categorie de combinaţii se caracterizează prin prezenţa unui anion cu volum mic şi/sau cu sarcină negativă mai mare decît unitatea, ceea ce determină forţe de atracţie suficient de puternice pentru a reduce solubilitatea.

În ceea ce priveşte stabilitatea termică, combinaţiile anhidre ale lantanoidelor care conţin anioni stabili din punct de vedere termic se topesc fără descompunere (oxizi, fluoruri, cloruri, bromuri, fosfaţi), în timp ce combinaţiile conţinînd anioni nestabili din acest punct de vedere (hidroxizi, carbonaţi, sulfaţi, oxalaţi, azotaţi) conduc prin încălzire fie la o sare bazică, fie la oxid.

Din studiile efectuate asupra comportării ionilor tripozitivi ai lantanoidelor, Ln^{3+}, în soluţie apoasă se desprind următoarele :

— gradul de hidratare creşte de la ionul La^{3+} la ionul Lu^{3+};
— sub o valoare de 5,0 a pH-ului, hidroliza este neglijabilă ;
— tendinţa spre hidroliză creşte cu raza ionului hidratat.

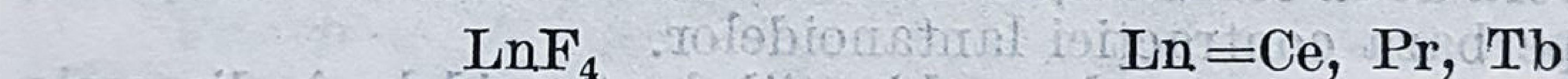
După cum s-a menţionat deja, unele lantanoide şi anume ceriul, praseodimul, neodimul, terbiul şi disprosiul prezintă proprietatea de a funcţiona în combinaţiile lor şi în starea de oxidare (IV).

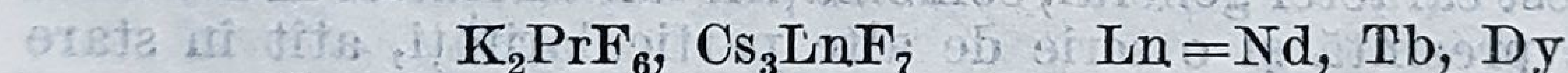
Primele observaţii asupra existenţei unor combinaţii în care ceriul, praseodmul şi terbiul (CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7) se găsesc într-o stare de oxidare superioară, datează de foarte multă vreme. Cu toate acestea, combinaţii stoichiometrice ale praseodimului şi terbiului (IV) au fost izolate şi caracterizate numai foarte recent.

Izolarea în stare solidă a combinaţiilor de forma Cs_3LnF_7 (Ln=Nd, Dy) a fost interpretată ca o dovadă a existenţei neodimului şi disprosiului (IV).

Combinaţiile lantanoidelor în stare de oxidare (IV) izolate în stare solidă, în general oxizi şi fluoruri simple sau complexe, aparţin următoarelor tipuri :


LnO_2 Ln=Ce, Pr, Tb


LnF_4 Ln=Ce, Pr, Tb


K_2PrF_6, Cs_3LnF_7 Ln=Nd, Tb, Dy

Pentru Ce(IV) se mai cunosc şi alte combinaţii pe lîngă cele indicate.

Deşi, aşa cum s-a indicat, în stare solidă au fost caracterizate combinaţii pentru un număr mai mare de lantanoide în stare de oxidare (IV) în soluţie apoasă însă numai ionul Ce^{4+} prezintă o stabilitate suficientă, încît să poată fi observat. Potenţialul cuplului Ce(III)/Ce(IV) variază foarte mult cu natura şi concentraţia acidului, ceea ce poate fi atribuit unei variaţii în concentraţia ionilor de ceriu în soluţie, determinată de o serie de procese care pot avea loc în aceste condiţii, şi anume : hidroliză, dimerizare, formare de specii complexe cu anionul acidului, ceea ce reduce considerabil concentraţia de echilibru a ionilor Ce^{4+}.

Pe baza potenţialului de oxidare standard este de aşteptat ca ionii Ce^{4+} să se comporte ca oxidant faţă de apă. Stabilitatea soluţiilor conţinînd speciile Ce^{4+} este atribuită vitezei mici cu care are loc această reacţie. Cu alte cuvinte, soluţiile conţinînd speciile Ce^{4+} sînt nestabile din punct

de vedere termodinamic, dar datorită stabilității lor cinetice pot fi păstrate fără modificare o perioadă de timp relativ lungă.

Ceriul (IV) este mult mai puțin bazic decît lantanoidele (III) și ceva mai puțin bazic decît toriul (IV). Tendința mult mai mare spre hidroliză a ceriului (IV) față de ionii tripozitivi ai lantanoidelor explică caracterul puternic acid al soluțiilor conținînd acest ion. O consecință directă a tendinței mari spre hidroliză este precipitarea sărurilor bazice la încălzirea unei soluții diluate conținînd o sare de ceriu (IV).

Ionii praseodim (IV) și terbiu (IV) nu sînt cunoscuți în soluție apoasă. Prin dizolvarea combinațiilor respective are loc oxidarea apei sau a anionului sării cu formarea ionilor tripozitivi. Astfel, dioxizii acestor elemente se dizolvă în soluție de acid clorhidric cu formarea ionilor Ln^{3+} și dezvoltare de clor, ceea ce indică un caracter oxidant puternic pentru speciile Ln^{4+} respective.

După cum s-a menționat deja, elementele samariu, europiu, yterbiu, neodim și tuliu prezintă proprietatea de a funcționa și ca elemente în starea de oxidare (II). Pentru primele trei elemente această stare de oxidare este bine caracterizată, fiind cunoscute un număr relativ mare de combinații de forma generală LnX_2; pentru neodim și tuliu au fost caracterizate însă numai diiodurile respective. Datorită acestui fapt datele disponibile privind chimia lantanoidelor în starea de oxidare (II) se referă la elementele europiu, yterbiu și samariu.

Pentru aceste elemente au fost obținute, în stare solidă, un număr mare de combinații, dintre care pot fi menționate : sulfați, fosfați, hidroxizi, carbonați, oxizi, sulfuri, seleniuri etc.

Din cauza instabilității ionilor Ln^{2+} în soluție apoasă, combinațiile respective se obțin în general pe cale uscată.

În stare solidă, combinațiile lantanoidelor în stare de oxidare (II) sînt mai stabile față de oxidare decît în soluție. Stabilitatea lor crește cu descreșterea solubilității în apă. Astfel, de exemplu, samariul respectiv yterbiul (II) pot fi oxidați chiar de apa prezentă în cristalohidrații sărurilor lor solubile în apă. Combinațiile europiului sînt mai stabile.

Razele ionilor dipozitivi ale elementelor samariu, europiu, yterbiu, sînt situate între acelea ale ionilor Ca^{2+} (0,094 nm), respectiv Sr^{2+} (0,129 nm). Datorită acestui fapt pentru ionii Ln^{2+} ai elementelor menționate este de așteptat o comportare analogă aceleia a ionilor metalelor alcalino-pămîntoase grele. O dovadă în acest sens sînt datele structurale existente pentru unele din combinațiile europiului (II) care arată că majoritatea acestora sînt izostructurale cu combinațiile analoge ale stronțiului.

În soluție apoasă ionii de Ln^{2+} ai samariului și yterbiului, Sm^{2+}, respectiv Yb^{2+}, sînt ușor oxidați de apă sau oxigen la speciile tripozitive, europiul (II) însă este mai stabil. După caracterul lor reducător în soluție apoasă, speciile Ln^{2+} pot fi aranjate în următoarea serie : $Eu^{2+} \ll Yb^{2+} \ll Sm^{2+}$.

Datorită acestui fapt, numai pentru europiu și într-o oarecare măsură pentru yterbiu, speciile ionice Ln^{2+} pot exista în soluție apoasă. De asemenea, numai ionii Eu^{2+}, respectiv Yb^{2+}, pot fi obținuți prin reducerea polarografică a speciilor tripozitive în soluție apoasă.

Pe baza potențialelor lor de oxidare standard (vezi tab. 3.10) se poate aprecia că ionii dipozitivi ai acestor elemente sînt agenți reducători suficient de puternici pentru a pune în libertate hidrogenul din apă în condiții normale. (Prin valorile potențialelor lor standard, ionul Eu^{2+}

este situat între elementele fier și cadmiu, ionul Yb^{2+} sub mangan, iar ionul Sm^{2+} sub aluminiu). Stabilitatea observată pentru soluțiile conținînd ionul Eu^{2+} respectiv Yb^{2+}, care, asemănător ionului Ce^{4+}, reprezintă specii nestabile din punct de vedere termodinamic, este atribuită unui factor cinetic și anume este o consecință a vitezelor mici de conversie.

Ionul Tm^{2+} este considerabil mai puțin stabil în soluție apoasă decît ionul Sm^{2+}, fiind un reducător atît de puternic încît reacționează violent cu apa.

Combinații complexe. Literatura de specialitate semnalează un număr relativ mare de combinații complexe în care elementele lantanoide funcționează ca ioni metalici centrali.

Cu toate acestea, atît numărul acestor combinații cît și tipurile cărora ele aparțin rămîn mult limitate față de acelea ale metalelor tranziționale de tip *d*. Pe lîngă acestea, combinațiile complexe ale lantanoidelor prezintă diferențe importante în ceea ce privește natura legăturii metal-ligand și proprietățile lor generale în comparație cu acelea ale celorlalte metale tranziționale.

Diferențele observate în comportarea generală a combinațiilor complexe ale celor două tipuri de metale tranziționale sînt determinate în cea mai mare măsură de particularitățile electronice și sterice ale ionilor respectivi. Printre proprietățile caracteristice elementelor lantanoide, importante din punctul de vedere considerat, pot fi menționate :

— ecranarea orbitalilor $4f$ (și a electronilor care îi ocupă) de către octetul $5s^25p^6$, față de interacțiunea cu ligandul, ceea ce face ca aceștia să nu fie disponibili pentru formarea legăturilor și în consecință în sistemele considerate să se realizeze legături cu caracter electrostatic considerabil;

— fiecare dintre ionii elementelor lantanoide în diversele lor stări de oxidare (Ln^{3+}, Ln^{4+}, Ln^{2+}) este relativ voluminos pentru specia pe care o reprezintă din punctul de vedere al sarcinii. Datorită acestui fapt, atît atracția electrostatică exercitată asupra liganzilor cît și tăria legăturilor astfel formate, sînt relativ reduse.

Fără îndoială că posibilitatea unor interacțiuni de tip covalent nu poate fi complet exclusă. În acest sens există unele dovezi bazate pe efecte nefelauxetice (v. 12, 4.1).

Cuplate, cele două particularități ale ionilor lantanoidelor conduc la concluzia că aceștia aparțin acceptorilor de clasă *a* în clasificarea lui Ahrland-Chatt-Davies, sau acizilor tari în clasificarea lui Pearson. Datorită acestui fapt este de așteptat, și experiența confirmă, că majoritatea combinațiilor complexe ale acestor elemente conțin în special liganzi cu atomi donori oxigen sau liganzi cu atomi donori micști oxigen și azot. Numărul combinațiilor complexe conținînd liganzi numai cu atomi donori azot este în general limitat, iar al combinațiilor complexe conținînd liganzi cu alți atomi donori este foarte mic.

Există o serie de date experimentale care atestă labilitatea sferei de coordinare a acestor combinații. Dintre acestea pot fi menționate datele referitoare la sinteza lor, la procesele de schimb ionic și extracție cu solvenți ca și o serie de date cinetice. Acest lucru limitează într-o măsură considerabilă numărul combinațiilor complexe ale acestor elemente ca și posibilitățile lor de izomerie. Mai mult decît atît, prin dizolvare, combinațiile complexe își pot modifica compoziția sferei lor de coordinare, ceea ce face ca o combinație odată dizolvată să nu mai poată fi recuperată ca atare.

Această comportare este o consecință a faptului că molecula de apă și ionul hidroxil (OH^-) sînt liganzi deosebit de caracteristici pentru ionii lantanoidelor (ionul OH^- este un ligand mai caracteristic chiar decît molecula de apă). În soluție apoasă orice ligand intră în competiție cu cantități mari de apă, pentru pozițiile de coordinare, ceea ce limitează într-o măsură considerabilă tipurile de combinații complexe izolabile. Moleculele de apă coordinate pot fi deplasate numai de liganzi puternici, în general agenți de chelare, care formează combinații complexe suficient de stabile pentru a fi izolate. Aceasta înseamnă că în soluție apoasă pot exista ca entități numai speciile formate cu liganzii cei mai caracteristici.

Combinațiile complexe conținînd liganzi polidentați (liganzi de chelare) sînt mult mai numeroase decît toate celelalte specii complexe. Aceasta este fără îndoială o consecință a faptului că procesul de chelare conduce la specii mult mai stabile, decît acelea realizate cu liganzi avînd aceeași atomi donori, dar monodentați care conduc la structuri nechelate.

Aceste particularități ale combinațiilor complexe ale lantanoidelor conduc la concluzia că, din multe puncte de vedere, acestea se aseamănă mai mult cu combinațiile metalelor alcalino-pămîntoase (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) decît cu acelea ale metalelor tranziționale.

Pe baza scăderii razei ionice a lantanoidelor cu numărul atomic și în condițiile unei interacții electrostatice lantanoid-ligand este de așteptat ca stabilitatea relativă a combinațiilor complexe ale acestor elemente cu un ligand dat să crească cu numărul atomic.

Din examinarea valorilor constantelor de formare disponibile pentru combinațiile complexe ale lantanoidelor cu diverși liganzi se ajunge la concluzia că pentru ionii tripozitivi ai lantanoidelor mai ușoare (de la La^{3+} la Eu^{3+} sau Gd^{3+}) acestea cresc regulat cu descreșterea razei, independent de ligandul folosit. Acest lucru poate fi interpretat ca indicînd interacții cation-ligand predominant electrostatice.

Pentru combinațiile complexe ale lantanoidelor grele, variația constantelor de stabilitate este mult mai complexă și pare să fie dependentă de natura ligandului folosit.

O consecință a volumului ionic relativ mare al elementelor lantanoide este realizarea în combinațiile lor complexe a unor numere de coordinație mai mari decît șase. Pe baza determinărilor structurale s-a stabilit pentru aceste elemente o varietate mare de numere de coordinație și anume 6, 7, 8, 9, 10 și 12, dintre care octacoordinarea este probabil cea mai caracteristică pentru ionii lantanoidelor grele. Pentru numere de coordinație mari, ca cele indicate pentru combinațiile acestor elemente, posibilitățile de izomerie geometrică sau optică sînt de asemenea mari. Cu toate acestea nici una din determinările de structură cristalină efectuate nu a stabilit mai mult decît un aranjament molecular.

3.4.2. ACTINOIDE

Sub denumirea de actinoide sînt cuprinse elementele : toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu, americiu, curiu, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleviu, nobeliu și laurențiu, care urmează după actiniu în sistemul periodic și au numere atomice cuprinse între 90 și 103.

Denumirea vine de la actiniu, care, așa cum se va arăta și în cele ce urmează, nu este un actinoid din punct de vedere al structurii electronice,

dar care prezintă o mare asemănare în comportarea lui generală cu aceste elemente. Datorită acestui fapt actiniul este inclus în tratarea elementelor actinoide, aşa cum lantanul a fost inclus în tratarea lantanoidelor.

Pînă în anul 1940 erau cunoscute numai patru din aceste elemente şi anume: actiniu, toriu, protactiniu şi uraniu.

Datorită acestui fapt, pînă la descoperirea elementelor transuranice şi la stabilirea proprietăţilor lor, elementele toriu, protactiniu şi uraniu erau încadrate în grupele IV, V respectiv VI B, fiind considerate ca omologii superiori ai elementelor din aceste grupe.

Acest lucru părea să fie justificat de comportarea lor chimică generală. Astfel, asemănător molibdenului şi wolframului, uraniul se caracterizează printr-o multiplicitate de stări de oxidare, cu o stabilitate deosebită a stării de oxidare (VI).

Aproape în toate combinaţiile sale toriul funcţionează în starea de oxidare (IV) ceea ce părea să justifice prezenţa lui în grupa IV. Proprietăţile protactiniului şi ale compuşilor lui erau foarte puţin cunoscute. Izomorfismul compuşilor de actiniu cu analogii lor de lantan, indicau un membru al grupei a treia.

După descoperirea primelor elemente transuranice şi după stabilirea multiplicităţii stărilor de oxidare ale neptunului şi plutoniului s-a presupus că elementele transuranice alcătuiesc familia uranidelor, iar elementele transcurium, familia curidelor. După obţinerea elementelor cu numere atomice mai mari însă, s-a stabilit că, începînd cu elementul curiu, starea de oxidare (III) devine caracteristică, elementele respective prezentînd o analogie perfectă lantanoidelor corespunzătoare.

G. T. Seaborg, descoperitorul unui număr mare de elemente transuranice, a emis ipoteza existenţei unei serii de elemente tranziţionale *f*, actinoidele, întru totul analoagă lantanoidelor.

Pe baza dovezilor acumulate prin descoperirea tuturor elementelor din această serie, în momentul de faţă, teoria actinoidică este unanim acceptată.

În studiul acestor elemente, s-au întîmpinat dificultăţi mari, generate de faptul că toţi izotopii semnalaţi pînă în momentul de faţă sînt radioactivi. Această proprietate, a cărei intensitate pe unitatea de masă (activitatea specifică) creşte cu numărul atomic, face deosebit de dificilă manevrarea acestor elemente, în special a elementelor transuraniu, şi afectează stabilitatea compuşilor în stare solidă, ceea ce îngreunează studiul acestora. Dintre elementele actinoide numai izotopii toriu-232, uraniu-235 şi uraniu-238, se caracterizează printr-o viaţă medie suficient de mare pentru ca manevrarea lor şi a compuşilor lor să nu impună precauţii speciale.

S-a observat de asemenea că stabilitatea combinaţiilor acestor elemente depinde de activitatea specifică a izotopului folosit. În acest sens se poate menţiona faptul că se pot obţine combinaţii ale curiului (IV) numai cu izotopul curiu-244 (viaţă medie 17,6 ani) în timp ce cu izotopul curiu 242 (viaţă medie 163 zile) nu se pot obţine astfel de combinaţii. Diferenţa observată în comportarea chimică a celor doi izotopi a fost atribuită activităţii α mult mai intense a izotopului cu număr de masă 242, care determină o descompunere radioactivă mult mai rapidă a compuşilor respectivi, decît face izotopul cu număr de masă 244. În acelaşi mod se explică diferenţa observată în stabilitatea compuşilor altor elemente actinoide.

O altă proprietate a acestor elemente, care generează o serie de dificultăți în studiul lor, este toxicitatea mare ; ingerate, acestea sînt cu mult mai toxice decît acidul cianhidric.

Din cele menționate reiese evident faptul că studiul acestor elemente a impus dezvoltarea unor tehnici experimentale noi care să țină seama atît de cantitățile mici disponibile și de viața medie extrem de scurtă a unor izotopi cît și de radioactivitatea și toxicitatea lor foarte mare. Datorită acestui fapt nu este surprinzător că datele referitoare la comportarea elementelor actinoide, în special a celor grele, (elemente transcaliforniu), sînt mult limitate.

Proprietățile și comportarea generală a unor elemente transuraniene, în special ale plutoniului sînt cunoscute mai bine decît acelea ale multor elemente stabile. Acest lucru este justificat de multiplele aplicații ale acestui element.

Cu toate greutățile întîmpinate în studiul acestor elemente, trebuie subliniat faptul că sînt studiate procese la care participă izotopi ai actinoidelor grele, caracterizați printr-o viață medie extrem de scurtă, uneori de cîteva ore și cu o radioactivitate foarte intensă, în cantități apreciate prin număr de atomi (zeci de atomi). Acest lucru reflectă posibilitățile metodelor experimentale de studiu, disponibile în momentul de față.

★

Discutarea ultimelor elemente ale sistemului periodic conduce în mod firesc la următoarea întrebare : care va fi limita superioară a acestuia ? Această întrebare este justificată de faptul că, după cum s-a menționat, intensitatea radioactivității (pe unitatea de masă) crește cu numărul atomic, astfel încît elementele trans-actinoide 104-Rf (rutherfordiu), 105-Ha (hahniu) și elementul cu număr atomic 106, omologi ai hafniului, tantalului și wolframului, sînt extrem de nestabile.

Calcule teoretice asupra stabilității nucleelor prezic stabilitate neobișnuită pentru numerele atomice 50, 82, 114, 126 și 164 (care reprezintă „numere magice"). Astfel, de exemplu, izotopii elementului staniu, cu numărul atomic 50 sînt mai stabili decît cei ai oricărui alt element, iar plumbul și bismutul (cu numerele atomice 82 respectiv 83) sînt cele mai grele elemente cu izotopi neradioactivi.

Stabilitatea nucleelor în regiunea „numerelor magice" a fost descrisă în mod alegoric de Seaborg ca „munți într-o mare de nestabilitate".

Este foarte posibil ca regiunea de instabilitate din vecinătatea elementelor cu numere atomice 104, 105, 106, care se caracterizează printr-o stabilitate extrem de scăzută, să fie urmată de o insulă de stabilitate, cu nuclee pentru care numărul de protoni și neutroni să reprezinte un „număr magic" sau „aproape magic".

Seaborg a prezis o stabilitate mare în special pentru elementul cu numărul atomic 114, eka-plumb.

Posibilitatea de a sări la următoarea insulă ipotetică de stabilitate în regiunea numărului atomic 164, implică dezvoltarea de tehnici încă mai sofisticate.

Pe baza acestor idei Seaborg prezice că perioada a VII-a va fi completată cu elementele „trans-actinoide" adică elementele *6d* și *7p* de la 104 la 118, un analog al radonului.

Perioada a VIII-a ar urma să cuprindă 50 elemente de la numărul atomic 119 (un analog al metalelor alcaline) la 168 (un gaz rar).

Din nefericire datele disponibile referitoare la nivelele de energie pentru acești atomi ipotetici sînt extrem de limitate. Calculele efectuate în acest sens indică faptul că aceste nivele sînt așa de apropiate încît este posibil să apară configurații mixte.

Pentru acest motiv Seaborg sugerează că nu pare util să se facă speculații asupra existenței separate a seriilor $7d$ (18 elemente) și $6f$ (14 elemente) și că acestea se vor combina într-o serie mare de 32 elemente „superactinoide". Pe baza regularităților care decurg din legea periodicității, Seaborg a prezis proprietățile unora din aceste elemente și anume 114 eka-plumb, 113 eka-galiu și a altora din apropierea „insulei de stabilitate".

Astfel, el susține că starea de oxidare a elementului 114 trebuie să fie +2, deoarece după cum se știe în această grupă există tendința de scădere a stabilității stării de oxidare +4 cu creșterea în același sens a stării de oxidare +2.

În ceea ce privește prezența elementelor supergrele în natură se presupune că unii izotopi ai elementelor din apropierea „insulei de stabilitate" sînt suficient de rezistenți la dezintegrarea spontană și în consecință ar putea fi găsiți pe Pămînt.

După calculele lui Seaborg nucleul elementului 114, cu un număr de nucleoni dublu magic ($Z = 114$, $N = 184$) ar trebui să aibă o viață medie de 10^{16} ani în termenii dezintegrării spontane și aproximativ un an în termenii dezintegrării alfa.

Deși există o serie de urme ale unei dezintegrări spontane, care nu pot fi atribuite plumbului ci analogului mai greu al acestuia, părerile sînt împărțite în ceea ce privește atribuirea acestora. Este ușor de înțeles că cercetările în acest scop necesită instrumente extrem de sensibile.

Cu toate controversele care există, cercetările privind căutarea elementelor supergrele în natură (praful cosmic, zăpada arctică, minereuri de plumb, meteoriți etc.) continuă cu multă intensitate.

CARACTERIZARE GENERALĂ

Structura electronică. Din punctul de vedere al structurii lor electronice (tab. 3.14), actinoidele, elemente tranziționale de tip f, se caracterizează prin completarea nivelului $5f$, constituind astfel o grupă de elemente întru totul analoagă lantanoidelor.

Cu toate acestea, între elementele celor două serii ($4f$ și $5f$) se observă unele diferențe și anume :

— stabilizarea nivelelor $5f$ și $6d$ cu creșterea numărului atomic are loc într-un mod puțin diferit la actinoide, față de stabilizarea nivelelor $4f$ și $5d$ la lantanoide. Astfel, nivelul $5f$ devine mai stabil față de nivelul $6d$, numai după ocuparea lui cu un anumit număr de electroni și anume după uraniu, cum indică puțin exagerat diagrama din figura 3.12 ;

— la elementele actinoide, cu numere atomice cuprinse între 91 și 95 (uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu), energiile nivelelor $5f$ și $6d$ sînt foarte apropiate, ceea ce explică multiplicitatea stărilor de oxidare observată la acestea ;

— cu creșterea numărului atomic se constată o stabilizare a nivelului $5f$, ceea ce se reflectă și în predominarea stării de oxidare (III) la elementele respective.

Analog situației observate la lantanoide, după completarea nivelului $7s$, are loc o descreștere bruscă în energie a nivelelor $5f$ și $6d$, ceea ce determină stabilizarea lor rapidă față de orbitalii $7p$.

Tabelul 3.14. **Structura electronică a elementelor actinoide**

Element	Simbol	Nr. atomic Z	Structura electronică
Actiniu	Ac	89	$[Rn]6d^17s^2$
Toriu	Th	90	$[Rn]6d^27s^2$
Protactiniu	Pa	91	$[Rn]5F^26d^27s^2$ sau $5f^16d^27s^2$
Uraniu	U	92	$[Rn]5f^36d^17s^2$
Neptuniu	Np	93	$[Rn]5f^46d^17s^2$
Plutoniu	Pu	94	$[Rn]5f^66d^07s^2$
Americiu	Am	95	$[Rn]5f^76d^07s^2$
Curiu	Cm	96	$[Rn]5f^76d^17s^2$
Berkeliu	Bk	97	$[Rn]5f^96d^07s^2$ sau $5f^86d^17s^2$
Californiu	Cf	98	$[Rn]5f^{10}6d^07s^2$
Einsteiniu	Es	99	$[Rn]5f^{11}6d^07s^2$
Fermiu	Fm	100	$[Rn]5f^{12}6d^07s^2$
Mendeleviu	Md	101	$[Rn]5f^{13}6d^07s^2$
Nobeliu	No	102	$[Rn]5f^{14}6d^07s^2$
Lawrenciu	Lr	103	$[Rn]5f^{14}6s^17s^2$

Ca o consecință a acestui fapt, la elementul care urmează după radiu, actiniul, electronul distinctiv este un electron $6d$, deoarece acesta reprezintă nivelul cel mai convenabil din punct de vedere energetic. La elementele care urmează după actiniu, însă, energiile nivelelor $6d$ și $5f$ rămîn un timp așa de apropiate încît configurațiile electronice exacte ale elementelor respective sînt determinate de interacțiile interelectronice.

Din analiza datelor spectrale s-a stabilit că, în stare gazoasă, atomii elementului toriu, primul membru al acestei serii, nu conțin electroni în nivelul $5f$. De asemenea, configurația electronică a stării fundamentale a protactiniului este nesigură fiind indicate mai multe formulări, care se deosebesc foarte puțin din punct de vedere energetic și sînt fără consecințe asupra comportării chimice a elementului respectiv.

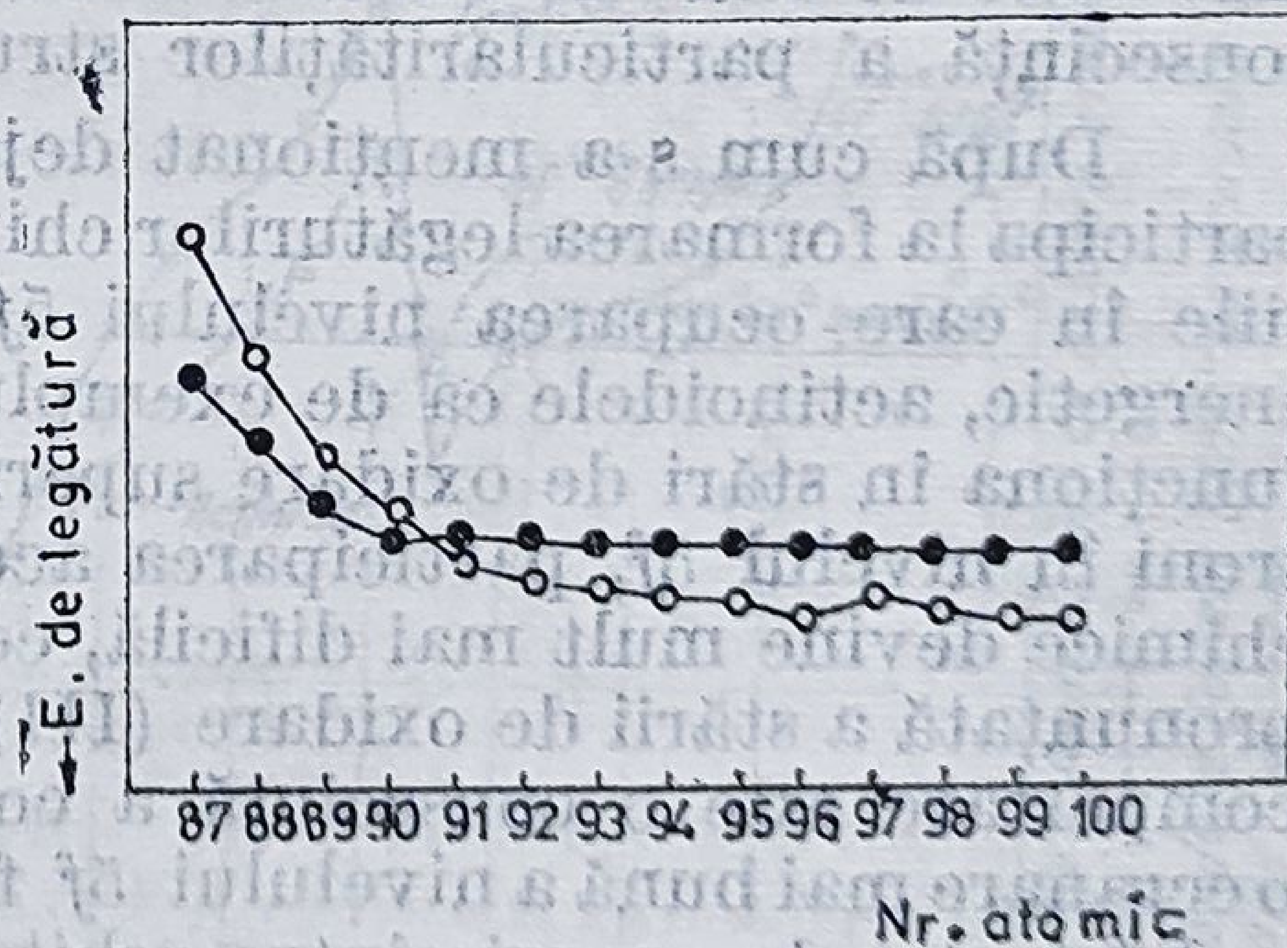


Figura 3.12. — Variația energiei de legătură a electronilor $5f$ (—O—) și $6d$ (—●—) pentru elementele actinoide.

Elementul următor, uraniul, posedă fără echivoc configurația $[Rn]\,5f^26d^1\,7s^2$, iar la elementele care urmează după acesta are loc completarea în continuare a nivelului $5f$, care devine nivelul cel mai stabil.

După cum reiese și din datele indicate în tabelul 3.14 configurația electronică a acestor elemente este asemănătoare aceleia a lantanoidelor analoge.

Pentru elementele actinoide de la începutul seriei, diferențele dintre energiile de legătură ale electronilor $5f$ și $6d$ sînt în domeniul energiei legăturilor chimice, ceea ce explică faptul că tranziția unui electron dintr-un nivel într-altul se poate produce relativ ușor. Ca o consecință a acestui fapt, structura electronică a unui element dat, într-o stare de oxidare dată, poate să varieze în funcție de natura compusului, ca și de starea în care acesta se găsește (soluție sau stare solidă). Cu creșterea numărului atomic însă, astfel de tendințe devin mai puțin importante.

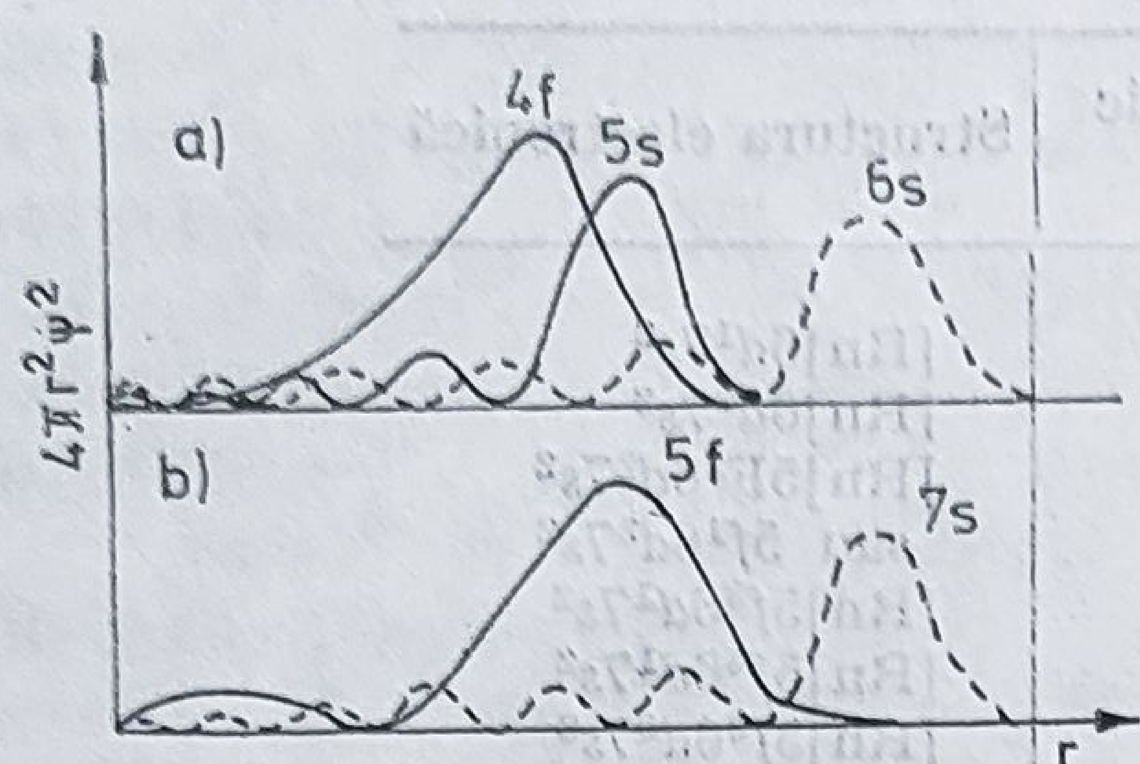


Figura 3.13. — Funcțiile de distribuție radială pentru : a) electronii $4f$, $5s$, $6s$; b) electronii $5f$ și $7s$.

Datorită acestui fapt actiniul și toriul, primele elemente din seria actinoidelor, nu manifestă încă o asemănare pronunțată cu lantanoidele și prezintă unele analogii în comportarea lor generală cu elementele tranziționale de tip *d*.

Nivelul electronic $5f$ se caracterizează de asemenea prin faptul că este mai puțin concentrat în apropierea nucleului și mai puțin ecranat de nivelele exterioare ocupate decît este nivelul $4f$. Extinderea spațială a orbitalilor $5f$ față de orbitalii $6s$ și $6p$ este mai mare decît aceea a orbitalilor $4f$ față de orbitalii $5s$ și $5p$, fiind comparabilă cu aceea a orbitalilor $3d$. Acest lucru explică participarea electronilor $5f$ la formarea legăturilor chimice (fig. 3.13).

Prin această comportare, actinoidele ocupă o poziție intermediară între lantanoide și elementele tranziționale de tip *d*, în sensul că orbitalii $5f$ nu sînt ecranați ca orbitalii $4f$ ai lantanoidelor, dar nu sînt nici așa ușor disponibili ca orbitalii *d* ai elementelor tranziționale.

Stări de oxidare. Datele referitoare la chimia actinoidelor conduc la concluzia că aceste elemente realizează în combinațiile lor o varietate mai mare de stări de oxidare decît lantanoidele. Această diferență este o consecință a particularităților structurii lor electronice.

După cum s-a menționat deja, electronii $5f$, în special primii, pot participa la formarea legăturilor chimice. Din această cauză chiar în condițiile în care ocuparea nivelului $5f$ este preferată din punct de vedere energetic, actinoidele ca de exemplu neptuniul, plutoniul și americiul pot funcționa în stări de oxidare superioare. Cu creșterea numărului de electroni în nivelul $5f$, participarea acestor electroni la formarea legăturilor chimice devine mult mai dificilă, ceea ce conduce la o stabilizare foarte pronunțată a stării de oxidare (III) pentru actinoidele mai grele. Această comportare este o consecință a contracției actinoidelor, care determină o ecranare mai bună a nivelului $5f$ față de cîmpurile exterioare și o creștere a diferenței de energie între orbitalii $5f$ și orbitalii exteriori.

În tabelul 3.15 sînt prezentate stările de oxidare semnalate pentru elementele actinoide.

Din examinarea datelor cuprinse în acest tabel se desprind următoarele tendințe în variația stabilității stărilor de oxidare ale actinoidelor :

— de la actiniu la uraniu stabilitatea stărilor de oxidare superioare crește progresiv de la trei la șase, ceea ce corespunde unei configurații electronice f^0 ;

Tabelul 3.15. Stările de oxidare ale elementelor actinoide (a)

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3	(3) 4	(3) 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6 7	(2)[b] 3 4 5 6 7	3 4	(2) 3 4	3 4	3	3	2 3	2 3	3

a) Cele mai stabile stări de oxidare în soluţie apoasă sînt subliniate.
b) Starea de oxidare cunoscută numai în soluţie solidă, diluată în CaF_2.

— de la uraniu la americiu stabilitatea stărilor de oxidare scade de la şase la trei, deşi pentru toate aceste elemente este caracteristică o multiplicitate de stări de oxidare. Există indicaţii pentru neptuniu (VII) şi plutoniu (VII); cercetările efectuate la Institutul de Chimie Fizică al Academiei de Ştiinţe URSS au arătat că neptuniul şi plutoniul pot fi obţinuţi şi în stare de oxidare +8. Au fost obţinuţi în stare solidă 20 de compuşi ai neptuniului (VIII) şi plutoniului (VIII);

— după americiu, devine caracteristică starea de oxidare (III);

— pentru elementele mendeleviu şi nobeliu s-a stabilit prezenţa în soluţie apoasă a speciilor în starea de oxidare (II).

Aceste observaţii referitoare la stabilitatea stărilor de oxidare individuale ale elementelor actinoide sînt valabile pentru soluţii apoase, în absenţa agenţilor complexanţi.

Comparativ cu lantanoidele, se poate aprecia că în general pentru actinoidele uşoare stările de oxidare superioare, iar pentru actinoidele grele stările de oxidare inferioare sînt mult mai stabile decît pentru omologii lor lantanoidici.

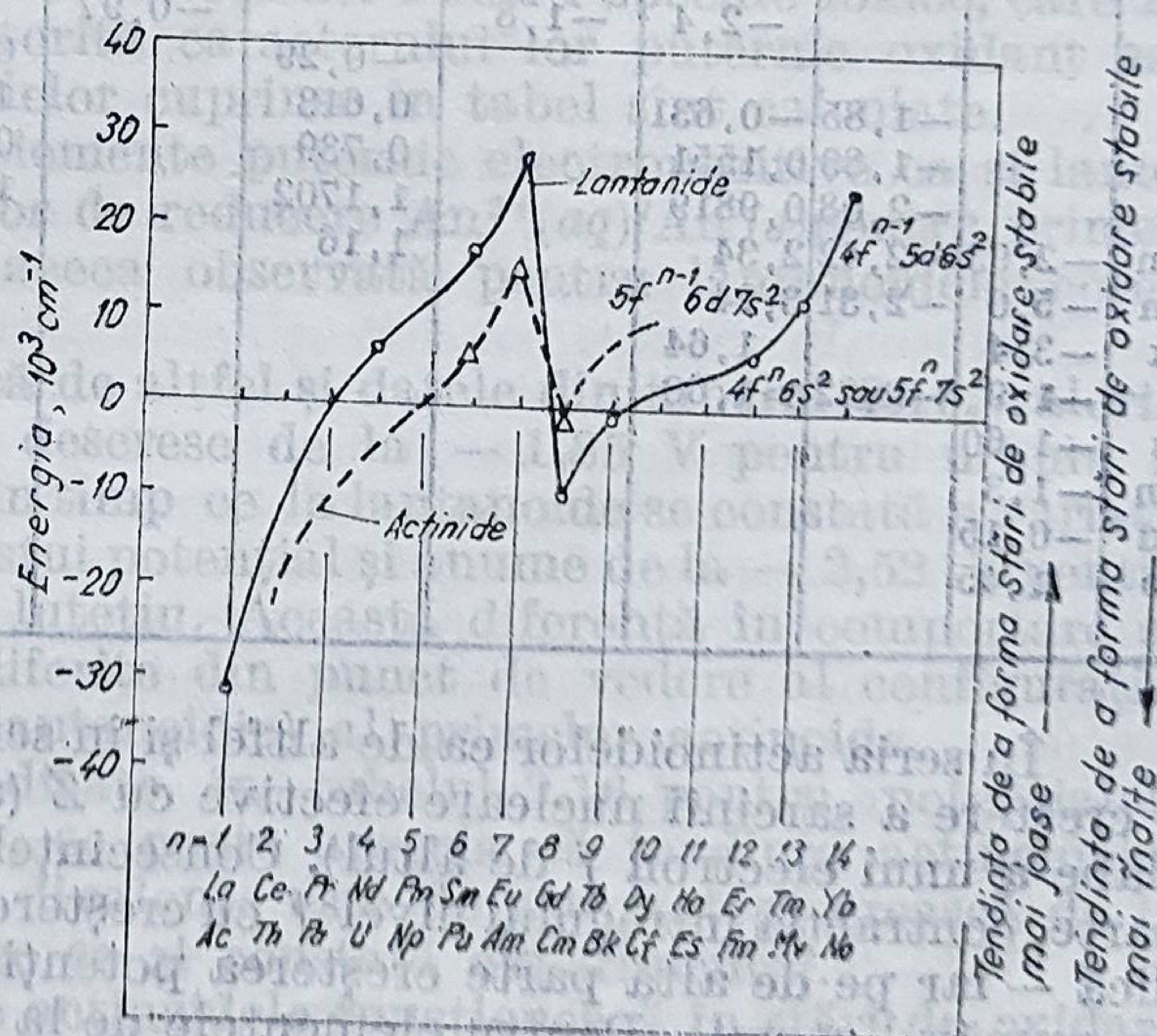


Figura 3.14. — Variaţia diferenţei relative între energiile stărilor fundamentale ale configuraţiilor f^ns^2 şi $f^{n-1}d^1s^2$.

Acest lucru este ilustrat de diagramele din figura 3.14 care reprezintă variaţia diferenţei de energie între stările fundamentale ale configuraţiilor electronice f^ns^2 şi $f^{n-1}d^1s^2$ pentru cele două serii de elemente tranziţionale de tip *f*, lantanoide şi actinoide, în stare gazoasă.

Din examinarea acestor diagrame se constată că pentru $1 \leqslant n \leqslant 3$ adică pentru toriu, protactiniu și uraniu, este preferată o configurație $5f^n 6d^1 7s^2$ iar pentru $n = 6$ respectiv $n = 7$, în cazul actinoidelor și pentru n cuprins între 4 și 7 în cazul lantanoidelor, configurația $f^n s^2$ este favorizată din punct de vedere energetic.

La elementele din prima jumătate a seriilor, nivelul $4f$ (pentru lantanoide) este cu 1,5 eV mai favorabil din punct de vedere energetic decît nivelul $5f$ (pentru actinoide). Aceasta înseamnă că energia necesară promovării unui electron $5f$ în nivelul $6d$ este mai mică decît aceea necesară promovării unui electron $4f$ în nivelul $5d$. Aceste date reprezintă o indicație cantitativă a faptului că pentru elementele actinoide pot fi disponibili pentru legătură un număr mai mare de electroni decît pentru lantanoidele analoge și în consecință actinoidele pot funcționa în stări de oxidare superioare trivalenței.

Pentru elementele din cea de a doua jumătate a seriilor însă, energia necesară promovării unui electron $5f$ în nivelul $6d$ este mai mare decît cea necesară promovării unui electron $4f$ în nivelul $5d$.

Acest raport al energiilor explică stabilitatea stărilor de oxidare inferioare ale ultimelor elemente ca și proprietatea unor actinoide de a funcționa ca elemente divalente.

Variația observată în stabilitatea stărilor de oxidare ale elementelor actinoide ar putea fi asociată cu variația, de-a lungul seriei, a potențialelor superioare de electrod (al patrulea și mai mari) (tab. 3.16).

Tabelul 3.16. Potențiale normale ale elementelor actinoide (0,1M $HClO_4$)

	An^{3+}/An^{2+}	An^{3+}/An^0	An^{4+}/An^{3+}	An^{4+}/A^0	AnO_2^+/An^{4+}	AnO_2^+/An^0	AnO_2^{2+}/AnO_2^+	AnO_2^{2+}/An^{4+}	AnO_2^{2+}/An^{3+}	(An(VII)/An(VI))
Ac		−2,62								
Th			−2,4	−1,8		−0,97				
Pa					−0,29		0,063	0,338	0,15	
U		−1,85	−0,631		0,613		1,1364	0,9377	0,6769	$<2,07$
Np		−1,83	0,1551		0,739		0,9164	1,0433	1,0228	0,847
Pu		−2,08	0,9819		1,1702		1,60	1,38	1,70	
Am	−2,93	−2,42	2,34		1,16					
Cm	−5,0	−2,31	3,24							
Bk	−3,4		1,64							
Cf	−1,9	−2,32	$>1,60$							
Es	−1,60									
Fm	−1,3									
Md	−0,15									
No	1,45									

În seria actinoidelor ca de altfel și în seria lantanoidelor se constată o creștere a sarcinii nucleare efective cu Z (atribuită ecranării destul de slabe a unui electron f de altul). Consecințele acestui fapt sînt, pe de o parte, contracția întregului nivel f cu creșterea lui Z — contracție actinoidică — iar pe de altă parte creșterea potențialelor superioare de ionizare cu numărul atomic. Pentru elementele de la începutul seriei potențialele de ionizare sînt relativ joase ; cu creșterea numărului atomic însă se observă o creștere pronunțată a acestora. În același sens era de așteptat o descreștere în stabilitatea stărilor de oxidare superioare pentru elementele respective.

Acest lucru poate fi interpretat în sensul că, deşi energia de hidratare (pentru sistemele în soluţie) sau energia de reţea (pentru sistemele în stare solidă) cresc cu scăderea razei ionice a elementelor actinoide, aceste efecte nu pot compensa creşterea în acelaşi sens a termenului endotermic al procesului considerat.

Prin valorile potenţialelor de ionizare, se pot explica de asemenea variaţiile observate în stabilitatea stărilor de oxidare ale actinoidelor.

Pe baza structurii lor electronice (existenţa nivelelor $4f$, $5d$, $6s$ şi $6p$ complet ocupate) este de aşteptat o creştere în raza ionică pentru fiecare element actinoid comparat cu analogul lui lantanoid.

Pentru elementele de la începutul seriei această diferenţă este de aproximativ 7 %, dar cu creşterea numărului atomic diferenţa scade, astfel încît raza ionului Cf^{3+} este numai cu aproximativ 4 % mai mare decît aceea a ionului Dy^{3+}. Această creştere a razei determină la rîndul ei o reducere a sarcinii nucleare efective la care sînt supuşi electronii $5f$, în comparaţie cu electronii $4f$ (în condiţii în rest comparabile). Pentru elementele actinoide de la începutul seriei, sarcina nucleară efectivă este cu aproximativ 14 % mai mică iar pentru californiu cu aproximativ 8 % mai mică decît aceea corespunzătoare lantanoidelor analoge.

Pe lîngă aceasta, nivelele electronice care se interpun între lantanoide şi actinoide produc o ecranare suplimentară a electronilor $5f$ faţă de nucleu, ceea ce are o contribuţie importantă la realizarea sarcinii nucleare efective. Ca o consecinţă a celor menţionate, este de aşteptat ca potenţialele de ionizare, superioare cel puţin pentru primele actinoide, să fie mult mai mici decît acelea ale lantanoidelor analoge. O dovadă calitativă în acest sens este proprietatea acestor elemente de a realiza relativ uşor stări de oxidare superioare.

În tabelul 3.16 sînt indicate valorile potenţialelor formale pentru diferite cupluri ale elementelor actinoide. Pentru speciile ionice, care nu apar în soluţie apoasă, datorită caracterului lor puternic oxidant sau reducător, valorile potenţialelor cuprinse în tabel sînt calculate.

Deşi actinoidele sînt elemente puternic electropozitive ca şi lantanoidele, variaţia potenţialelor de reducere $An^{3+}(aq)/An^{\circ}(s)$pentru primele actinoide este diferită de aceea observată pentru lantanoidele corespunzătoare.

Astfel, după cum indică de altfel şi datele din tabelul 3.16, valorile potenţialelor $An^{3+}aq/An^{\circ}(s)$ descresc de la $-1{,}85$ V pentru uraniu la $-2{,}42$ V pentru americiu, în timp ce la lantanoide se constată o variaţie foarte blîndă în valoarea acestui potenţial şi anume de la $-2{,}52$ V pentru lantan la $-2{,}25$ V pentru luteţiu. Această diferenţă în comportare ar putea fi atribuită naturii diferite din punct de vedere al configuraţiei electronice (caracterului nelantanoidic) al primelor actinoide.

Pe baza valorilor indicate în tabelul 3.16 pentru potenţialele cuplurilor $An^{3+}(aq)/An^{2+}(aq)$, se poate aprecia că tendinţa actinoidelor de a funcţiona ca elemente divalente este de aşteptat să crească de la californiu la nobeliu, ceea ce se şi constată experimental.

În combinaţiile în care actinoidele funcţionează în stări de oxidare (II), (III) şi (IV), acestea sînt de obicei prezente sub formă de cationi : An^{2+}, An^{3+} şi An^{4+}, în timp ce pentru stările de oxidare superioare speciile ionice prezente atît în stare solidă cît şi în soluţie apoasă sînt oxacationi de forma MO_2^+ şi MO_2^{2+} sau oxoanioni de forma $(AnO_6)^{n-}$ ($n = 4, 5, 6$).

Cele mai stabile combinaţii ale acestor elemente în stări de oxidare superioare sînt acelea în care drept anioni funcţionează sisteme greu oxidabile ca F^- sau O^{2-}.

Raze metalice şi ionice. Razele metalice ale actinoidelor prezintă o variaţie mult diferită faţă de aceea observată la lantanoide. După cum

Tabelul 3.17. Razele metalice şi ionice ale actinoidelor, nm

Elementul	An^0	An^{3+}	An^{+4}	An^{5+}	An^{6+}
Ac	0,188	0,107			
Th	0,180		0,098		
Pa	0,163		0,094	0,090	
U	0,156	0,100	0,092	0,088	0,083
Np	0,155	0,098	0,091	0,087	0,082
Pu	0,160	0,097	0,089	0,087	0,081
Am	0,174	0,096	0,088	0,086	0,080
Cm	0,175	0,094	0,088		
Bk		0,093	0,087		
Cf		0,091			

indică şi datele din tabelul 3.17, la începutul seriei între actiniu şi uraniu se observă o scădere bruscă a razei metalice, care între uraniu şi plutoniu rămîne destul de constantă, pentru ca după plutoniu să se constate o creştere bruscă.

Descreşterea pronunţată a razei metalice observată la elementele de la începutul seriei, asemănătoare aceleia stabilită pentru metalele tranziţionale de tip *d*, este în general caracteristică sistemelor în care se completează un nivel electronic exterior. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd absenţa electronilor 5*f*, la aceste prime elemente actinoide în stare metalică.

Spre deosebire deci de atomii în stare gazoasă (în starea lor fundamentală) pentru care nivelul 5*f* este preferat de la protactiniu, în stare metalică, nivelul 6*d* este preferat pînă la uraniu sau poate pînă la neptuniu, cel puţin pentru modificaţiile cristaline stabile la temperatura ordinară.

Creşterea bruscă a razei metalice după plutoniu a fost atribuită unei modificări în configuraţia electronică determinată de deplasarea electronilor din nivelul 6*d* în nivelul 5*f*. Acest lucru ar avea ca efect descreşterea numărului de electroni din nivelele exterioare, disponibili pentru formarea legăturilor metalice şi în consecinţă o descreştere în tăria acestor legături. Pe de altă parte, creşterea numărului de electroni în nivelul 5*f* ar realiza o ecranare a nivelelor exterioare faţă de sarcina nucleară şi prin urmare ar împiedica contracţia acestora. Ambele efecte sînt de natură să conducă la creşterea razei metalice.

Este de asemenea de menţionat faptul că razele metalice ale primelor actinoide sînt apreciabil mai mici decît acelea ale lantanoidelor corespunzătoare, în timp ce razele ionilor lor tripozitivi, An^{3+}, sînt ceva mai mari decît acelea ale ionilor tripozitivi ai lantanoidelor, Ln^{3+}. Această diferenţă a fost interpretată ca indicînd un număr de electroni mai mare decît trei, disponibili pentru formarea legăturilor metalice la primele elemente actinoide, toriu, protactiniu şi uraniu. Deoarece pentru aceste

elemente starea de oxidare cea mai caracteristică crește de la patru la șase, s-a presupus că acestea contribuie la legătura metalică cu un număr de electroni corespunzător valenței lor caracteristice. Razele atomice ale neptuniului și plutoniului, destul de asemănătoare cu cea a uraniului, indică, în sensul celor discutate, că aceste elemente contribuie cu același număr de electroni, ca și uraniul, la legătura metalică. Deși asemănător uraniului, neptuniului și plutoniului, americiul poate funcționa în starea de oxidare (VI), raza lui metalică mare indică o contribuție numai de aproximativ trei electroni la legătura metalică. Datorită acestui fapt, americiul poate fi considerat ca primul membru al seriei actinoidelor, analogă seriei lantanoidelor. Este de asemenea de menționat faptul că, spre deosebire de diferența observată între razele atomice ale europiului și gadoliniului, raza atomică a americiului diferă puțin de aceea a curiului.

Asemănător lantanoidelor, razele ionice ale elementelor actinoide într-o stare de oxidare dată descresc cu numărul atomic — contracția actinoidică — ca o consecință a creșterii sarcinii nucleare efective în același sens.

După cum indică și datele din tabelul 3.17, această contracție este mai pronunțată pentru primele elemente, după care urmează o variație mai blîndă. Ca o consecință a acestui fapt, diferența observată în comportarea chimică a acestor elemente devine progresiv mai mică cu creșterea numărului atomic, ceea ce face ca separarea elementelor actinoide grele (de exemplu a elementelor transplutoniu) să devină din ce în ce mai dificilă.

PROPRIETĂȚI OPTICE

Pentru interpretarea proprietăților optice ale elementelor actinoide este indicat să se precizeze efectul diverselor acțiuni perturbatoare asupra stărilor energetice care rezultă din configurația $5f^n$.

În acest sens este important de menționat că din datele spectrale obținute pentru ionii tripozitivi ai actinoidelor s-a apreciat valoarea constantei spin-orbită la aproximativ $2-3 \cdot 10^3$ cm^{-1} ceea ce înseamnă aproximativ de două ori valoarea observată pentru lantanoide.

De asemenea, din datele magnetice și spectrele disponibile pentru compușii ionici ai actinoidelor, s-a apreciat că tăria cîmpului cristalin este de aproximativ 10^3 cm^{-1}, ceea ce înseamnă un ordin de mărime mai mult, decît tăria cîmpului cristalin observat la lantanoide (v. și tab. 12.15).

Din acest punct de vedere, actinoidele, în special în stări de oxidare superioare, ocupă o poziție intermediară între elementele tranziționale de tip d și lantanoide.

Astfel de sisteme caracterizate atît prin cuplare spin-orbită cît și prin interacții de cîmp cristalin relativ puternice sînt mai bine descrise printr-o schemă de cuplare intermediară, decît prin schema de cuplare Russell-Saunders. Aceasta înseamnă că pentru elementele actinoide numerele cuantice de spin, orbital și intern (S, L respectiv J) nu mai sînt niște numere cuantice bune.

Spre deosebire de elementele lantanoide, scindările relativ mari, produse de cîmpul cristalin, au drept consecință faptul că spectrele compușilor actinoidelor sînt sensibile la înconjurarea ionului metalic.

Cu creșterea numărului de electroni f, perturbarea tranzițiilor interne $5f-5f$, de către vecinătatea ionului metalic devine mai puțin

importantă, ceea ce determină o asemănare în spectrele de absorbție ale elementelor respective cu acelea ale lantanoidelor corespunzătoare.

Asemănător lantanoidelor, spectrele de absorbție ale elementelor actinoide în diversele lor stări de oxidare se caracterizează prin prezența unui număr relativ mare de benzi, care apar în domeniile infraroșu apropiat, vizibil și ultra-violet. Acestea sînt atribuite după cum urmează:

— tranzițiilor interne $f-f$, interzise Laporte, care determină benzi relativ slabe (coeficienți molari cuprinși între 10 și 50 $cm^{-2}.M^{-1}$) dar foarte înguste observate în domeniul ultra-violet, vizibil și infraroșu apropiat. Aceste benzi sînt caracteristice actinoidelor;

— tranzițiilor permise $5f^n \rightarrow 5f^{n-1}6d^1$, care determină apariția unor benzi intense (coeficienți molari peste 1000 $cm^2 M^{-1}$) și largi, observate în general în regiunea ultra-violet. Intensitatea mare a acestor benzi este atribuită caracterului permis al tranzițiilor care le generează, iar lărgimea lor este atribuită faptului că aceste tranziții sînt influențate într-o măsură mare de vecinătatea ionului metalic;

— benzi cu transfer de sarcină determinate de tranziția unui electron dintr-un orbital al liganzilor în nivelul $5f$ al ionului metalic, largi și în general foarte intense, observate de obicei în domeniul ultra-violet, deși adesea sînt prezente și în domeniul vizibil (poziția lor depinde într-o mare măsură de natura ligandului).

Ca și în cazul tranzițiilor $5f \rightarrow 6d$, particularitățile acestor benzi (intensitatea și lărgimea) sînt atribuite caracterului permis al tranzițiilor și faptului că acestea sînt afectate de înconjurarea ionului metalic.

Asemănător lantanoidelor, una dintre cele mai importante particularități ale spectrelor de absorbție ale ionilor actinoidelor este prezența unui număr mare de benzi de absorbție relativ puțin intense și înguste atribuite tranzițiilor interne $f-f$.

Complexitatea acestor spectre este o consecință a numărului foarte mare de stări energetice teoretic posibile, între care pot avea loc aceste tranziții, în special pentru sistemele cu un număr mare de electroni f.

Datorită acestui fapt, o interpretare riguroasă din punct de vedere teoretic a spectrelor de absorbție ale acestor elemente este destul de dificilă.

PROPRIETĂȚI MAGNETICE

Comportarea magnetică a elementelor actinoide nu poate fi descrisă în același mod, relativ simplu, în care a fost descrisă comportarea magnetică a lantanoidelor.

Acest lucru este o consecință a efectelor mai mari ale vecinătății ionului metalic (ale cîmpului cristalin) asupra electronilor $5f$, mai puțin concentrați în vecinătatea nucleului și ecranați într-o măsură mai mică de nivelele exterioare ocupate, decît electronii $4f$.

Pe de altă parte, după cum s-a menționat deja, pentru elementele actinoide schema de cuplare Russell-Saunders nu mai este valabilă. Valorile susceptibilității magnetice obținute experimental sînt de multe ori mai mici decît acelea care ar fi de prevăzut pe baza acestei scheme de cuplare. Datorită acestui fapt, este necesar să se apeleze la alte scheme de cuplare spin-orbită, și anume la cuplarea $j-j$.

În general, se poate spune, că în domeniul temperaturilor mai înalte, variaţia susceptibilităţii magnetice cu temperatura urmează legea Curie ($\Delta = 0$) sau Curie-Weiss :

$$\chi_M = C/(T - \Delta)$$

(C este constanta Curie ; T — temperatura absolută ; Δ — constanta lui Weiss). Există foarte puţine interpretări detaliate ale comportării magnetice a elementelor actinoide în diversele lor stări de oxidare.

După cum indică diagrama din figura 3.15, la prima vedere există o asemănare calitativă în comportarea magnetică a speciilor ionice *4f* şi *5f*, izoelectronice.

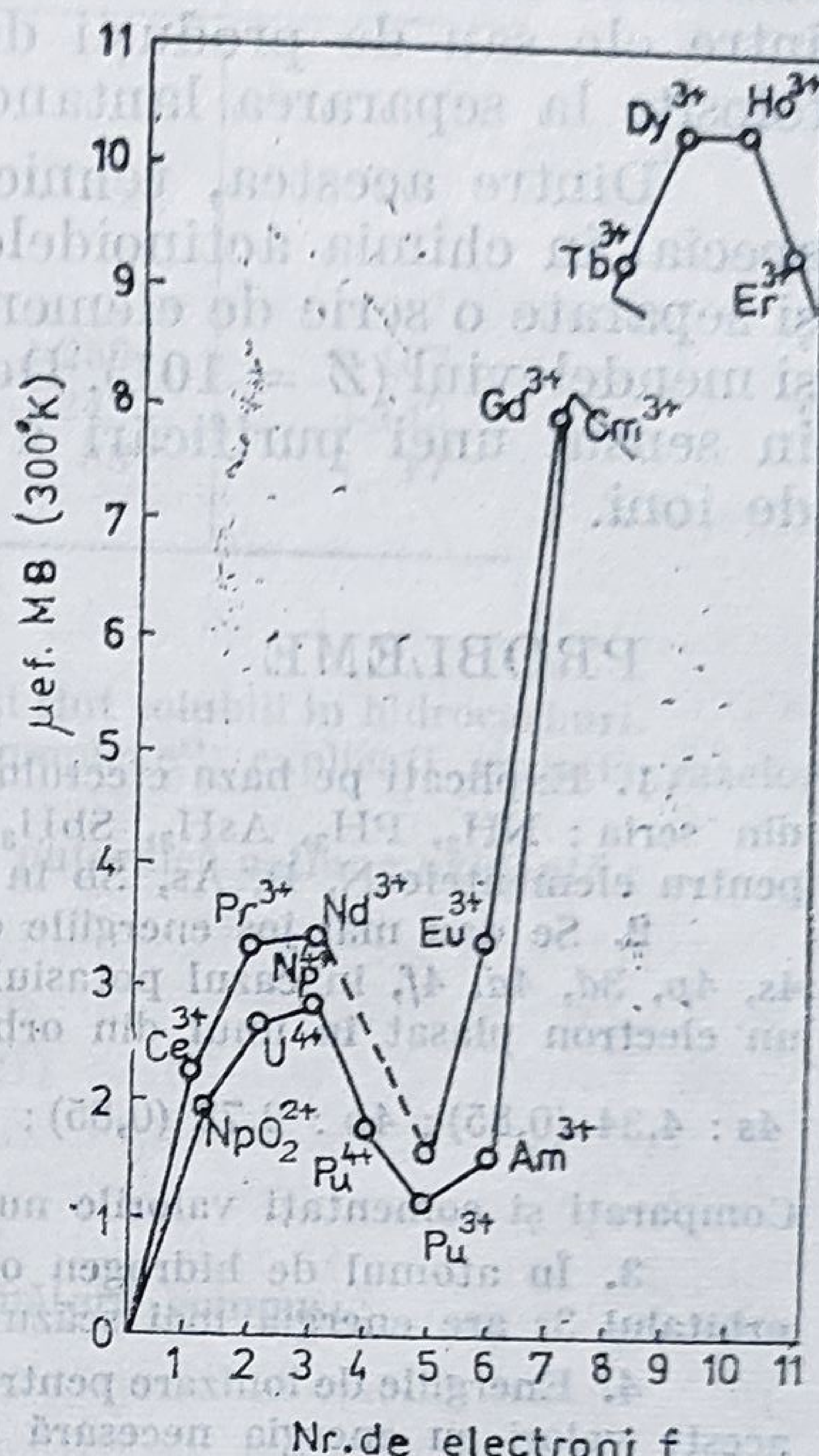


Figura 3.15. — Momentele magnetice ale unor ioni ai lantanoidelor şi actinoidelor, la temperatura camerei.

Caracterul calitativ al asemănării menţionate este justificat de faptul că, aşa cum indică şi diagrama din figura 3.15, diferenţele în valorile momentelor magnetice sînt uneori mari (de exemplu Eu^{3+} şi Am^{3+}) ; momentele magnetice indicate în această diagramă sînt toate determinate la temperatura camerei, ionii actinoidelor, folosiţi ca exemplu, nu corespund toţi aceleiaşi stări de oxidare.

SEPARAREA ACTINOIDELOR

Producţia elementelor *trans*-plutoniu a cunoscut în ultimii ani o creştere considerabilă, ceea ce a stimulat dezvoltarea cercetărilor în domeniul metodelor de separare ale acestora. Există numeroase cărţi şi articole monografice care se ocupă cu această problemă.

Separarea elementelor actinoide între ele, ca şi de elementele care le însoţesc, prezintă unele aspecte diferite faţă de separarea lantanoidelor analoge. Această diferenţă este generată de faptul că dintre elementele actinoide numai toriul şi uraniul se găsesc în natură în diverse minereuri, pe cînd celelalte actinoide sînt obţinute prin procese de transmutaţie, în cantităţi care variază în limite foarte largi de la cîteva tone (plutoniu) la cantităţi măsurate prin sute sau chiar zeci de atomi (actinoidele grele).

Separarea unui astfel de element ca individ chimic pur, presupune separarea lui de elementul de origine în general tot un actinoid şi de produşii de fisiune, care sînt alte actinoide şi lantanoide.

Datorită acestui fapt, problema separării actinoidelor nu poate fi tratată pentru întreaga serie de elemente în funcţie de tehnicile folosite, ca în cazul lantanoidelor, ci pe grupe mai mici de elemente sau pentru elemente individuale, în funcţie de provenienţa lor.

Discutînd problema separării actinoidelor, K. W. Bagnall distinge următoarele patru categorii :

— separarea toriului şi uraniului din minereurile lor ;
— separarea actiniului şi protactiniului din uraniu ;

— separarea plutoniului și neptuniului din uraniul iradiat, prin folosirea diferențelor observate în stabilitatea stărilor de oxidare superioare;

— separarea actinoidelor grele, transamericiu.

Actinoidele grele, transplutoniu, pentru care trivalența reprezintă starea de oxidare caracteristică în soluție apoasă, pot fi în general separate între ele sau de produșii de fisiune prin metode asemănătoare acelora folosite la separarea lantanoidelor.

Dintre acestea, tehnica schimbătorilor de cationi a jucat un rol special în chimia actinoidelor grele. Pe această cale au fost descoperite și separate o serie de elemente ca einsteiniul ($Z = 99$), fermiul ($Z = 100$) și mendeleviul ($Z = 101$). De altfel, stadiul final al separării unui actinoid, în sensul unei purificări a acestuia, constă în folosirea schimbătorilor de ioni.

PROBLEME

1. Explicați pe baza efectului perechii de electroni inerți variația bazicității compușilor din seria: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3. Comentați posibilitatea de realizare a hibridizării sp^3 pentru elementele N, P, As, Sb în compușii de mai sus.

2. Se dau mai jos energiile de legătură pentru electronul plasat într-unul din orbitalii $4s$, $4p$, $3d$, $4d$, $4f$, în cazul potasiului. În paranteză sînt trecute energiile de legătură pentru un electron plasat în unul din orbitalii de mai sus în cazul atomului de hidrogen excitat:

$4s$: 4,34 (0,85); $4p$: 2,73 (0,85); $3d$: 1,67 (1,51); $4d$: 0,94 (0,85); $4f$: 0,85 (0,85) eV

Comparați și comentați valorile numerice indicate.

3. În atomul de hidrogen orbitalii $3s$ și $3p$ au aceeași energie dar în atomul de clor orbitalul $3s$ are energia mai scăzută decît orbitalii $3p$. Explicați!

4. Energiile de ionizare pentru Rb și Ag sînt, respectiv, 4,176 eV și 7,574 eV. Comparați aceste valori cu energia necesară pentru a ioniza atomul de hidrogen excitat în starea $5s$. Cum se explică diferența dintre cele trei mărimi?

Figura 3.16.

5. Comentați diagrama din figura 3.16.

6. Scrieți configurațiile electronice pentru următoarele elemente: Cu, Cr, Eu, Yb, Tl, Th.

7. Atît razele atomice ale zirconiului și hafniului (pentru numărul de coordinare 12, $r_{Zr} = 3,19$ Å, $r_{Hf} = 3,17$ Å) cît și cele ionice ($r_{Zr^{4+}} = 0,80$ Å, $r_{Hf^{4+}} = 0,81$ Å) au valori foarte apropiate. Ce consecințe ale acestor fapte sînt de așteptat pentru chimia celor două elemente?

8. Explicați de ce compușii Ga(I) au caracter reducător iar cei ai Tl(III) au caracter oxidant. De ce clorura de staniu(II) are caracter reducător iar clorura de plumb(II) nu are?

9. În tabelul 3.18 sînt cuprinse entalpiile unor reacții de disociere de tipul:



$$MX_n(g) \rightarrow MX_{n-2}(g) + X_2(g)$$

Comentați valorile cuprinse în tabel.

10. Argumentați de ce compusul $GaCl_2$ trebuie considerat în realitate un dimer, în care nici unul din cei doi atomi de galiu nu se găsește în starea de oxidare +2.

11. Explicați următoarele proprietăți generale ale litiului și compușilor săi, comparativ cu celelalte elemente din grupa I A:

a) metalul este relativ inert, dur și cu punctul de topire cel mai ridicat;

b) litiul formează cea mai stabilă hidrură;

c) carbonatul (la încălzire), peroxidul și superoxidul sînt instabili;

d) fluorura, carbonatul și fosfatul sînt greu solubili în apă;

Tabelul 3.18. Entalpiile de disociere în fază gazoasă ale unor halogenuri metalice (kJ/mol)

Element	Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
B		+301		
Al		+385		
Ga		+343		
In		+305		
Tl		+209		
Ge	+694	+381	+259	+167
Sn	+544	+276	+243	+142
Pb	+385	+121	+ 88	+ 17

e) litiul se combină relativ ușor cu carbonul și azotul ;
f) compușii de tip alchil-litiu au puncte de topire coborîte și sînt solubili în hidrocarburi.

12. După ce ați parcurs capitolul „Combinații complexe", explicați variația razelor ionice pentru ionii M^{2+} din seria *3d*.

13. Indicați care din speciile de mai jos au cea mai puternică acțiune oxidantă :

a) CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} ;

b) MnO_4^-, TcO_4^-, ReO_4^- ;

c) VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-

Dați explicațiile necesare.

14. Ilustrați și argumentați asemănările dintre următorii compuși :

a) SO_3 și CrO_3 ;

b) H_2SO_4 și H_2CrO_4 ;

c) P_2O_5 și V_2O_5 ;

d) Cl_2O_7 și Mn_2O_7

15. Prevedeți și explicați variația caracterului acido-bazic al compușilor din seria : VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5.

16. Ilustrați, pe baza exemplelor din tratatele de chimie organică, acțiunea oxidantă a tetraacetatului de plumb și a tetraoxidului de osmiu.

17. Compușii așa numitului mercur monovalent, Hg_2X_2, se caracterizează prin existența unor legături metal—metal și prin comportare diamagnetică. Arătați că, de fapt, starea de oxidare a mercurului în asemenea combinații este +2.

18. Pentru care din următorii compuși este de așteptat o acțiune reducătoare : $CuCl_2$, $CrCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$?

19. Explicați de ce pentru obținerea combinațiilor simple și complexe ale cromului (III) se utilizează ca materie primă, cel mai frecvent, dicromatul de potasiu.

20. De ce combinațiile lantanoidelor se utilizează pentru obținerea așa numitelor sticle „optic pure"?

CAPITOLUL 4

ACIZI ŞI BAZE DE CLASĂ *a* ŞI *b*

Evoluţia Chimiei a fost caracterizată de un mare număr de reguli empirice legate de afinitatea relativă a elementelor sau a diferitelor combinaţii chimice, iar tendinţa de generalizare a cunoştinţelor acumulate s-a manifestat prin elaborarea unor teorii privind reactivitatea chimică. Interesant este de observat şi faptul că, în general, aceste teorii evidenţiază necesitatea participării la reacţiile chimice a unor specii cu proprietăţi opuse : un acid şi o bază, un oxidant şi un reducător, ilustrînd astfel, la nivelul chimic de organizare a materiei, legea unităţii şi luptei contrariilor.

Conceptul de acid şi bază este unul din cele mai vechi în chimie, care în decursul timpului a suferit reconsiderări şi îmbunătăţiri succesive. Importanţa acordată noţiunilor de acid şi bază este justificată, pe de o parte, de necesitatea sistematizării unui număr mare de reacţii iar, pe de altă parte, de tendinţa firească în orice teorie chimică de a prevedea formarea şi stabilitatea combinaţiilor chimice.

În momentul de faţă noţiunile de acid şi bază presupun un mare număr de proprietăţi diferite, astfel încît nu este de mirare faptul că nu se poate da o definiţie completă pentru acizi şi baze. Există şi punctul de vedere potrivit căruia (M. Usanovici) importantă este nu atît clasificarea substanţelor în acizi şi baze, cît mai ales, manifestarea acestor proprietăţi, în sensul că, funcţie de natura partenerului de reacţie, se pot comporta fie ca acizi, fie ca baze. Analiza atentă a dualismului acido-bazic al compuşilor chimici precum şi al factorilor care îl determină reprezintă o problemă pe cît de veche pe atît de importantă prin cunoştinţele sale teoretice şi practice.

În cele ce urmează, se va analiza numai una din teoriile existente, cu importanţă deosebită în chimia metalelor, şi anume *teoria generalizată a acizilor şi bazelor* elaborată de R. G. Pearson (1963).

Punctul de plecare al acestei teorii îl constituie definiţia dată de Lewis acizilor şi bazelor, conform căreia acizii sînt substanţe capabile să accepte o pereche de electroni, în timp ce bazele au proprietatea de a dona o pereche de electroni. În termenii teoriei lui Lewis în reacţia :



$$BF_3 + :\ddot{\underset{..}{F}}:^- \rightarrow BF_4^-$$

anionul F^- este o bază iar trifluorura de bor este un acid.

La fel, în procesul de formare a unei combinaţii complexe, ligandul, ca donor de electroni, şi ionul metalic, acceptor de perechi de electroni, se comportă ca bază, respectiv acid Lewis.

Teoria generalizată a acizilor şi bazelor s-a sprijinit, de asemenea, pe o seamă de observaţii experimentale : anumiţi liganzi formează combinaţii complexe deosebit de stabile cu ioni ca Ag^+, Hg^{2+}, Pt^{2+} în timp ce alţi liganzi preferă, de exemplu, ionii Mg^{2+}, Al^{3+}, Co^{3+}. Unii cationi cum sînt Mg^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, La^{3+}, Th^{4+} preferă, dintre halogeni, anionul F^-, cu care formează fluoruri greu solubile iar alţi cationi preferă

anionul F^- pentru a forma fluoruri complexe : BeF_4^{2-}, BF_4^-, SiF_6^{2-}, TiF^{2-}. Dimpotrivă, alte elemente (cupru(I), rodiu(III), paladiu(II), argint(I), platină(II), platină(IV), aur(I), aur(III), mercur(II), taliu(III), plumb(II), bismut(III)) preferă halogenii mai grei (iod, brom, clor) pentru a forma halogenuri greu solubile sau complexe. Geochimiştii clasifică elementele chimice după originea şi răspîndirea lor în natură în cinci categorii :

— aerofile : gaze nobile, azot ;
— talasofile : Cl, Br ;
— litofile : metale alcaline şi alcalino-pămîntoase, Al, lantanoide, Si, Zr, Ti ;
— calcofile : Cu, Zn, As, S, Se, Ag, Cd, In, Hg, Pb, Bi ;
— siderofile : Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Au

Clasificarea de mai sus sugerează că tendinţa metalelor de a se concentra în minereuri conţinînd sulf, în roci silicatice etc. trebuie pusă, de asemenea, pe seama anumitor preferinţe existente între elementele chimice.

Dincolo de aceste observaţii de ordin general şi calitativ, Ahrland, Chatt şi Davies (1958), prin analiza constantelor de stabilitate ale unui mare număr de combinaţii complexe, au clasificat ionii metalici pe baza afinităţii lor relative faţă de liganzi *. Astfel, luînd în considerare că atomii donori cel mai frecvent întîlniţi în liganzi aparţin grupelor V A, VI A şi VII A din sistemul periodic, Chatt şi colaboratorii au evidenţiat două regularităţi importante :

— există o diferenţă mare între capacitatea de coordinare a primului şi a celui de-al doilea element din fiecare grupă de atomi donori (între azot şi fosfor, oxigen şi sulf, fluor şi clor) ;

— există două clase de acceptori : ioni metalici care formează combinaţii stabile cu primul atom donor din fiecare grupă (F, N, O) şi ioni metalici care formează combinaţiile cele mai stabile cu al doilea atom donor din fiecare grupă sau cu atomul donor următor. Primii au fost denumiţi acizi (acceptori) de clasă *a* iar ceilalţi, acizi (acceptori) de clasă *b*.

Totodată, atomii donori sînt clasificaţi, şi ei, în baze de clasă *a* (F, O, N) şi baze de clasă *b* (Cl, S, P, Br, Se, As. . .) :

Clasă *a*	Clasă *b*
$F \gg Cl > Br > I$	$F \ll Cl < Br < I$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S \approx Se \approx Te$
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P > As > Sb$

În generalizarea teoriei acizilor şi bazelor, R. Pearson sugerează folosirea conceptelor de acizi şi baze tari şi slabe. Cum însă denumirea de acizi şi baze tari şi slabe este utilizată şi în sensul teoriei clasice a lui Brønsted şi cum, în definitiv, denumirea respectivă nu aduce principial nimic nou faţă de ideile teoriei Ahrland-Chatt-Devies, în cele ce urmează vor fi utilizate în continuare, conceptele de acizi şi baze cu caracter de clasă *a* sau *b* **.

---

* Aici termenul de ligand este folosit în sens larg, respectiv ca particulă coordinată la un ion metalic, fie în combinaţii complexe, fie în compuşi simpli în stare solidă.

** În limba engleză se utilizează termenii *hard and soft acids and bases*, care s-ar traduce prin acizi şi baze dure şi moi, termeni mai puţin adecvaţi în limba română. Pe de altă parte, utilizarea denumirilor de acizi şi baze tari şi slabe, în sensul teoriei lui Pearson, poate genera confuzii cu termenii similari tradiţionali aplicaţi acizilor şi bazelor Brønsted (echivalentul în limba engleză fiind *weak and strong acids and bases*). Caracterul (acid sau bazic) de clasă se desemnează prin literele mici *a* şi *b* pentru a evita confuzia cu grupele A şi B din sistemul periodic.

Marele merit a lui Pearson a fost însă acela de a generaliza o seamă de observații și de a sesiza anumite regularități privind reactivitatea și stabilitatea compușilor anorganici, aspecte care vor fi prezentate în continuare.

Din punctul de vedere al acestei teorii, majoritatea metalelor în stări de valență obișnuită sînt acizi de clasă *a*; comportarea ca acceptori de clasă *b* este caracteristică în special pentru cîteva metale grupate în sistemul periodic în trei „insule" triunghiulare: Cu/Rh, Pd; Ag/Ir, Pt, Au, Hg; Sb/Tl, Pb, Bi. Există, bineînțeles, numeroase situații în care ionii metalici au o comportare intermediară; totodată unul și același metal poate avea un caracter de clasă *a* și *b* sau intermediar în funcție de starea de oxidare sau de natura liganzilor coordinați.

În tabelul 4.1 sînt prezentate exemple de acizi și baze clasificate pe baza caracterului lor de clasă.

Tabelul 4.1. Clasificarea acizilor și bazelor după caracterul lor de clasă

ACIZI DE CLASĂ *a*
H^+, Li^+, Na^+, (Cs^+)
Be^{2+}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}
Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO^{2+}, Pu^{4+}
Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO^{3+}, WO^{4+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}
BF_3, BCl_3, $B(OR)_3$, Al^{3+}, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3, Ga^{3+}, In^{3+}
CO_2, RCO^+, NC^+, Si^{4+}, Sn^{4+}, CH_3Sn^{3+}, $(CH_3)_2Sn^{2+}$
N^{3+}, RPO_2^+, $ROPO_2^+$, As^{3+}
SO_3, RSO_2^+, $ROSO_2^+$
Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}
ACIZI DE CLASĂ *b*
$Co(CN)_5^{2-}$, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}
Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+
BH_3, $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3, Tl^+, $Tl(CH_3)_3$
CH_2
π-acceptori: trinitrobenzen; chinone; tetracianoetenă
HO^+, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{4+}, RTe^+
Br_2, Br^+, I_2, I^+
Metale în stare elementară
ACIZI CU CARACTER INTERMEDIAR
Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}
Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{3+}
$B(CH_3)_3$, GaH_3
R_3C^+, $C_6H_5^+$, Sn^{2+}, Pb^{2+}
NO^+, Sb^{3+}, Bi^{3+}
SO_2
BAZE DE CLASĂ *a*
NH_3, RNH_2, N_2H_4
H_2O, HO^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O
CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-
F^-
BAZE DE CLASĂ *b*
H^-
R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RNC, CO
SCN^-, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As
R_2S, RSH, RS^-, $S_2O_3^{2-}$
I^-
BAZE CU CARACTER INTERMEDIAR
$C_6H_5NH_2$, $C_5H_5N(Py)$, N_3^-, N_2
NO_2^-, SO_3^{2-}
Br^-

Caracterul de clasă b al unei specii este asociat unei polarizabilități accentuate precum și unei diferențe mici între energia orbitalilor vacanți și a celor ocupați cu electroni; dimpotrivă, caracterul de clasă a presupune o polarizabilitate mică și o separare energetică mare între stările liante și cele antiliante. Totodată, caracterul de acid de clasă a sau b al ionilor metalici pare să depindă de disponibilitatea electronilor d ai metalului pentru legături π retrodative, respectiv posibilitatea realizării acestor interacțiuni π imprimă ionului metalic un caracter de clasă b.

Cea mai importantă contribuție a teoriei lui Pearson o constituie elaborarea unui principiu asupra reactivității acizilor și bazelor generalizate (principiul lui Pearson):

Acizii de clasă a reacționează preferențial cu bazele de clasă a;

Acizii de clasă b reacționează preferențial cu bazele de clasă b;

Regulile care constituie principiul enunțat se pot ilustra prin schema:



$$A_{(a)}B_{(b)} + A'_{(b)}B'_{(a)} \rightarrow A_{(a)}B'_{(a)} + A'_{(b)}B_{(b)}$$

în care prin A, A' și B, B' s-au însemnat acizii și respectiv bazele în sensul teoriei discutate; indicii din paranteze se referă la caracterul de clasă al speciilor respective.

Pe baza principiului lui Pearson pot fi înțelese observațiile experimentale enunțate la începutul capitolului și care au stat la baza elaborării teoriei generalizate a acizilor și bazelor. Tot în ajutorul acestui principiu poate fi înțeleasă variația constantelor de stabilitate pentru halogenocomplecșii diferiților cationi (fig. 4.1).

Din analiza diagramelor din figura 4.1, se constată că, de exemplu, acizii de clasă b, Hg^{2+} și Ag^{2+}, formează cei mai stabili halogenocomplecși cu anionul I^-, care este o bază cu caracter de clasă b.

Analiza unor reacții generale de tipul:



$$AB + CD \rightarrow AD + CB$$

a atras atenția asupra unei neconcordanțe între principiul lui Pearson și o serie de previziuni derivate din metoda lui L. Pauling de definire a electronegativității. Potrivit lui Pauling, reacția de mai sus ar fi de așteptat să evolueze în sensul formării compusului caracterizat de diferența maximă dintre electronegativitățile atomilor parteneri. Astfel, reacția dintre iodura de cesiu și fluorura de litiu:



$$CsI + LiF \rightarrow CsF + LiI$$

pare favorizată de faptul că elementul cel mai electronegativ, F, se combină cu elementul cel mai electropozitiv.

În realitate însă are loc reacția inversă (paradoxul Pearson-Pauling):

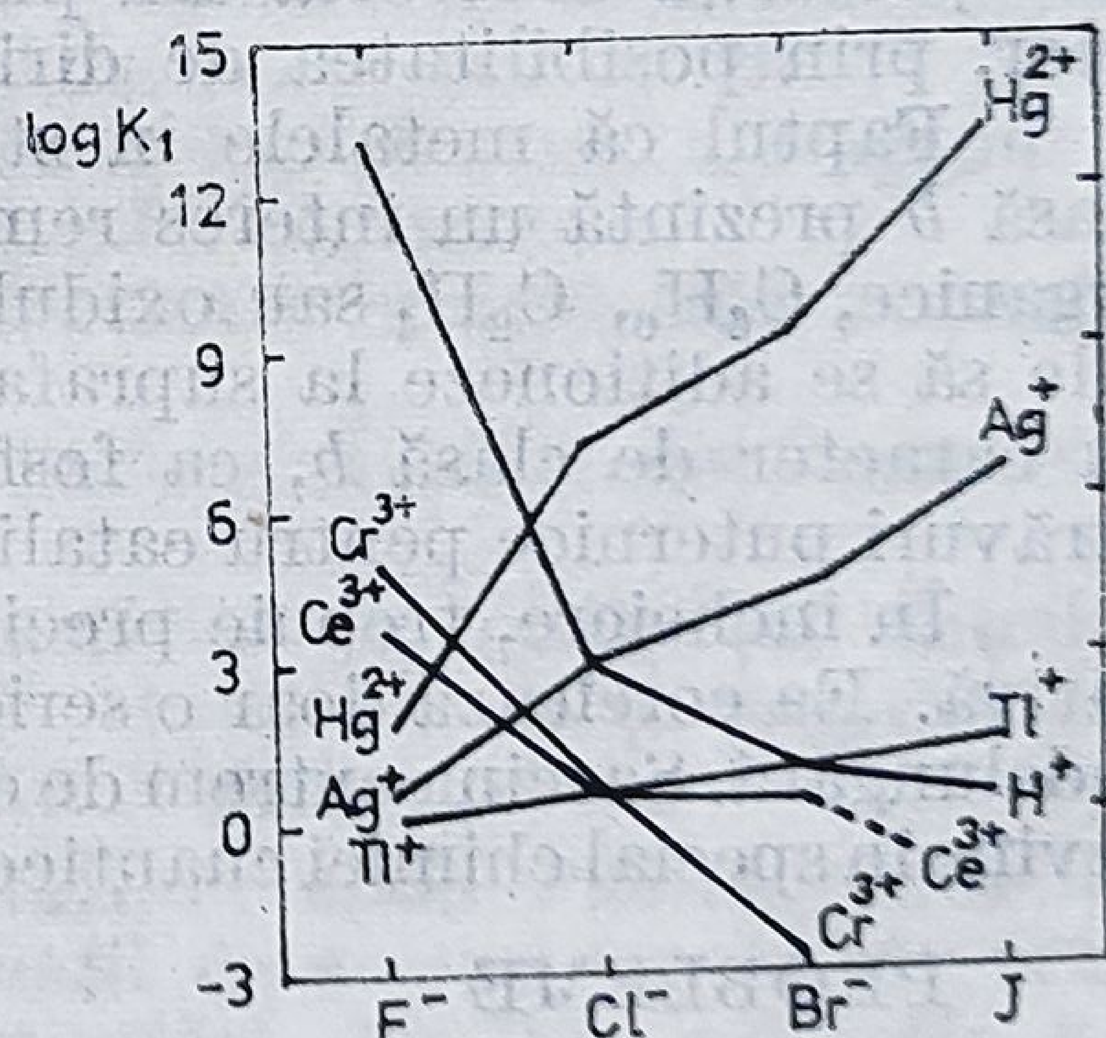


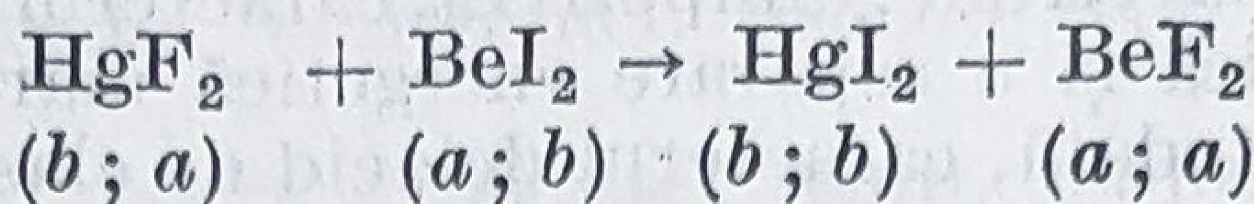
Figura 4.1. — Variația constantelor de stabilitate pentru halogenocomplecșii unor cationi. Pentru a fi cuprinse în diagramă, valorile pentru H^+ au fost mărite de 10 ori.



$$CsF + LiI \rightarrow CsI + LiF \quad \Delta H = -63 \text{ kJ/mol}$$

în conformitate cu principiul lui Pearson. Cationul Li^+, un acid de clasa a, preferă anionul F^-, o bază de clasă a, iar acidul de clasă b, Cs^+, preferă

baza de clasă b, I^-. Tot prin prisma acestui principiu pot fi înțelese și reacțiile:



$$\underset{(b\,;\,a)}{HgF_2} + \underset{(a\,;\,b)}{BeI_2} \rightarrow \underset{(b\,;\,b)}{HgI_2} + \underset{(a\,;\,a)}{BeF_2}$$



$$Ag_2SO_4 + BaI_2 \rightarrow 2\,AgI + BaSO_4$$

Exemplele prezentate mai sus sugerează că interacțiunea acid clasă a — bază clasă a este preponderent de natură electrostatică, în timp ce interacțiunea acid clasă b — bază clasă b este în special de natură covalentă.

Elemente noi pentru înțelegerea structurii și reactivității compușilor anorganici, în lumina teoriei generalizate a acizilor și bazelor, au fost aduse de către C. K. Jørgensen, prin introducerea conceptului de *comportare simbiotică* a liganzilor. După Jørgensen, liganzii de clasă b au tendința de a se „aduna" în sfera de coordinare a aceleiași combinații complexe. Prin această idee, se ilustrează, totodată, faptul că un alt factor care poate avea o contribuție importantă la determinarea caracterului de clasă a sau b al unui ion metalic este, alături de starea de oxidare, natura liganzilor coordinați. Astfel, în cazul combinațiilor complexe de tipul $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, fluo-ropentamina, $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$, este mult mai stabilă decît iodo-pentamina, $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$; pe de altă parte pentru combinațiile complexe de tipul $[Co(CN)_5X]^{3-}$ iodo-derivatul, $[Co(CN)_5I]^{3-}$, este cel mai stabil, în timp ce fluoro-derivatul nu este cunoscut. Exemplele de mai sus sînt în concordanță cu faptul că amoniacul, avînd caracter de clasă a, sistemul $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ manifestă preferință pentru ionul F^-, de asemenea o bază de clasă a, în timp ce datorită caracterului de clasă b al ionului CN^-, sistemul $[Co(CN)_5]^{2-}$ va prefera ionul I^-, tot o bază cu caracter de clasă b.

Corelarea tuturor observațiilor de tipul celor de mai sus a căpătat o importanță deosebită din punct de vedere preparativ în chimia metalelor, prin posibilitatea de dirijare a sintezelor anorganice.

Faptul că metalele în stare elementară manifestă un caracter de clasă b prezintă un interes remarcabil în cataliza heterogenă. Moleculele organice, C_6H_6, C_2H_4 sau oxidul de carbon, ca baze de clasă b, sînt capabile să se adiționeze la suprafața metalelor. Pe de altă parte, alte baze cu caracter de clasă b, ca fosfinele, arsinele sau compușii cu sulf, sînt otrăvuri puternice pentru catalizatorii pe bază de metale nobile, (Pd, Pt).

În încheiere, trebuie precizat că teoria prezentată aici nu este explicativă. Ea corelează doar o serie de date derivate dintr-o practică chimică îndelungată. Sarcina extrem de dificilă a explicării regularităților observate revine în special chimiei cuantice și teoriei cuantice a reactivității chimice.

PROBLEME

1. Anionul sulfocianură poate funcționa ca ligand ambidentat în combinațiile complexe, respectiv se poate coordina atît prin atomul de azot cît și prin cel de sulf. Explicați de ce în compușii $Cu(SCN)_2^-$, $Rh(SCN)_6^{3-}$, $Pd(SCN)_4^{2-}$, $Ag(SCN)_2^-$, $Au(SCN)_4^-$, $Hg(SCN)_2$ anionul sulfocianură este coordinat prin atomul de sulf, în timp ce în speciile $Cr(NCS)_6^{3-}$, $Fe(NCS)_6^{3-}$ el este coordinat prin atomul de azot.

2. Precizați sensul reacțiilor reprezentate mai jos:



$$HI + NaF - HF + NaI$$



$$AlI_3 + 3NaF - AlF_3 + 3NaI$$



$$CaO + H_2S - CaS + H_2O$$



$$CuF_2 + 2CuI - 2CuF + CuI_2$$

CAPITOLUL 5

HIDRURI METALICE

5.1. GENERALITĂŢI

Combinaţiile pe care hidrogenul le formează cu elementele chimice ocupă un loc deosebit de important în chimia elementelor respective. Acest lucru este justificat de următoarele :

—hidrogenul se combină cu toate elementele chimice, în condiţii care variază în limite foarte mari de la un element la altul ; în condiţii speciale chiar gazele rare formează compuşi de tipul EH cu o viaţă medie scurtă, care au fost puşi în evidenţă prin metode spectroscopice ;

— hidrurile reprezintă combinaţiile cele mai simple ale elementelor chimice ;

— hidrurile se caracterizează printr-o serie de proprietăţi specifice, dintre care trebuie menţionate, în primul rînd, varietatea mare de tipuri structurale ;

— studiul structurii unor hidruri a condus la lărgirea şi îmbogăţirea noţiunii de legătură chimică ;

— hidrurile unor elemente cunosc multiple aplicaţii practice.

Proprietăţile specifice pe care această clasă de combinaţii le prezintă sînt determinate în cea mai mare măsură de particularităţile, în special electronice, ale atomului de hidrogen, dintre care pot fi menţionate :

— prezenţa unui singur orbital atomic 1*s*, pe care hidrogenul îl poate folosi la formarea de legături cu celelalte elemente ;

— absenţa unor nivele electronice interioare în structura atomului de hidrogen ;

— incapacitatea hidrogenului de a funcţiona ca donor, respectiv acceptor π;

— capacitatea hidrogenului de a participa la interacţia chimică atît prin cedare cît şi prin acceptare de electroni, ca şi proprietatea acestuia de a participa la formarea de legături policentrice ;

— pe baza electronegativităţii lui (2,1 în scala Pauling) este de aşteptat ca hidrogenul să formeze combinaţii de acelaşi tip ca şi borul, respectiv carbonul (ale căror electronegativităţi sînt 2,0, respectiv 2,5 în aceeaşi scală) (v. Cap. 10).

După natura lor, hidrurile binare pot fi clasificate în următoarele categorii :

— hidruri ionice ;

— hidruri ale metalelor tranziţionale — hidruri de tip „metalic" ;

— hidruri covalente.

Deşi diversele categorii de hidruri se caracterizează prin proprietăţi destul de specifice, o clasificare riguroasă a acestora este dificilă, datorită faptului că limitele între aceste categorii nu sînt întotdeauna bine contu-

rate; de-a lungul unei perioade trecerea de la un tip de hidruri (ionice) la altul (covalente) se realizează în mod gradat.

Pentru justificarea acestei afirmații ca și pentru înțelegerea și fundamentarea proprietăților hidrurilor metalice se impun cîteva precizări referitoare la particularitățile electronice și sterice ale hidrogenului și ale speciilor ionice pe care acesta le formează.

Hidrogenul se caracterizează printr-o afinitate pentru electroni mult mai mică decît aceea caracteristică halogenilor, după cum rezultă și din efectul termic al reacțiilor:



$$H(g) + e^- \rightarrow H^-(g) \qquad \Delta H = -69{,}08 \text{ kJ.atom g}^{-1}$$



$$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -349{,}59 \text{ kJ.atom g}^{-1}$$

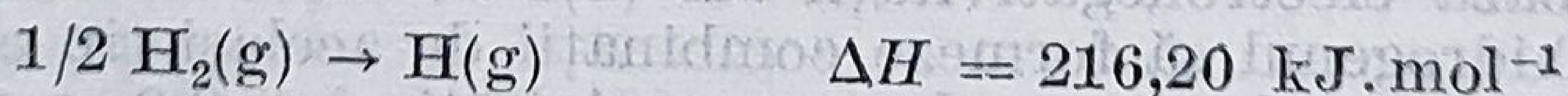
Datorită acestui fapt, este de așteptat ca formarea ionului H^- și în consecință a hidrurilor ionice să aibă loc numai în condițiile în care ionizarea metalului se caracterizează printr-un consum mic de energie, iar produsul de reacție (hidrura) este cristalin și energia de rețea compensează energia consumată în procesul de formare a ionului H^- și a ionului pozitiv.

Studiile efectuate în acest sens (raze X, difracție de neutroni) asupra combinațiilor pe care hidrogenul le formează cu metalele, conduc la concluzia că hidrurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase (CaH_2, SrH_2, BaH_2) ca și dihidrurile de europiu și yterbiu, cu structuri și proprietăți asemănătoare hidrurilor metalelor alcalino-pămîntoase, sînt substanțe cristaline și conțin anionul H^-.

Pentru ionul hidrură H^- în stare liberă, s-a apreciat prin calcul o rază efectivă de 0,208 nm, care, privită comparativ cu valorile razelor atomice sau ionice ale altor elemente, apare la prima vedere surprinzător de mare pentru un anion mononegativ. Determinările cristalografice efectuate asupra hidrurilor metalelor alcaline au indicat pentru raza ionului H^- o valoare cuprinsă între 0,13 și 0,14 nm ceea ce reflectă o polarizabilitate mare a acestui ion. Deformabilitatea învelișului eletronic al ionului H^- determină apariția unui caracter covalent accentuat chiar în hidrurile ionice.

Cea de a doua specie ionică pe care hidrogenul o poate forma, protonul H^+, se caracterizează ca și ionul hidrură printr-o serie de proprietăți specifice.

În primul rînd, procesul de formare al protonului din hidrogen molecular este foarte nefavorabil din punct de vedere energetic după cum reiese din efectul termic al reacțiilor:



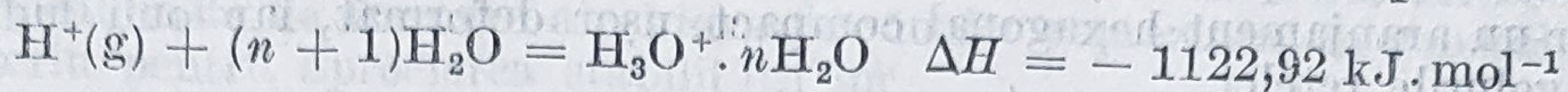
$$1/2\ H_2(g) \rightarrow H(g) \qquad \Delta H = 216{,}20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$H(g) \rightarrow H^+(g) + e^- \qquad \Delta H = 1382{,}7 \text{ kJ.atom g}^{-1}$$

Ca o consecință a dimensiunilor lui ionice foarte mici ($rH^+ = 1{,}5.10^{-13}$ cm $= 1{,}5.10^{-2}$ Å) față de raza atomului de hidrogen ($rH^0 = 10^{-8}$ cm $= 1$ Å) protonul se caracterizează printr-o afinitate extrem de mare pentru electroni și o acțiune polarizantă pronunțată. Astfel, datorită afinității extrem de mari a protonului față de electroni, compușii conținînd hidrogen se formează de obicei prin legături covalente ca un rezultat al deplasării densității electronice de la partener către proton. O consecință a acțiunii polarizante neobișnuit de puternice a protonului

este instabilitatea lui în sisteme condensate, unde acesta se găsește numai asociat cu molecule ale mediului. În apă de exemplu are loc procesul :



$$H^+(g) + (n+1)H_2O = H_3O^+ . nH_2O \quad \Delta H = -1122,92 \text{ kJ} . \text{mol}^{-1}$$

Capacitatea protonului de a atrage densitatea de sarcină de la partener are drept consecință devierea legăturii chimice reale de la modelul ionic.

Încadrarea unei hidruri într-una din categoriile menționate mai sus, funcție de natura legăturii hidrogen-metal, s-ar putea stabili pe baza electronegativității elementului și anume :

— dacă electronegativitatea elementului care formează hidrura este aproximativ 1, hidrura are caracter ionic (de ex. $\chi_{Li} = 0,97$);

— dacă electronegativitatea elementului este mai mare de 1,6 hidrura este covalentă ; în această categorie sînt cuprinse toate nemetalele precum și beriliul, aluminiul și metalele post-tranziționale (Ga, Ge, Sn, Sb etc.);

— pentru valori intermediare ale electronegativității, hidrurile sînt încadrate în categoria hidrurilor de tip „metalic" (de ex. $\chi_V = 1,45$; $\chi_{Ti} = 1,32$; $\chi_{Mn} = 1,60$).

O serie de hidruri metalice reprezintă prin natura lor o tranziție între diversele tipuri de hidruri, ionic-covalent, covalent-metalic respectiv ionic-metalic.

În cele ce urmează vor fi prezentate și discutate cîteva dintre cele mai importante aspecte ale chimiei combinațiilor pe care hidrogenul le formează cu metalele, urmînd clasificarea menționată mai sus.

5.2. HIDRURI IONICE

În categoria hidrurilor ionice pot fi cuprinse combinațiile pe care hidrogenul le formează cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase respectiv europiul și yterbiul în stare de oxidare +2.

În sprijinul acestei afirmații pot fi aduse mai multe dovezi dintre care se menționează următoarele :

— concordanța între căldurile de formare, calculate pe baza ciclului Born presupunînd o legătură ionică, cu valorile determinate experimental (tab. 5.1);

Tabelul 5.1. Călduri de formare (kcal-mol) pentru hidrurile ionice ale metalelor din grupa I A

Compus	ΔH_f(calc.)	ΔH_f(exp.)
LiH	218,2	216,5
NaH	202,0	193,8
KH	169,0	170,7
RbH	168,0	164,4
CsH	155,0	156,1

— conductibilitatea electrică mare la punctul de topire și comportarea la electroliză. Astfel, prin electroliza hidrurii de litiu în stare topită se degajă hidrogen la anod. Electroliza celorlalte hidruri, care din cauza stabilității lor mai reduse se efectuează în soluții de halogenuri alcaline topite (de ex. LiCl, KCl), condiții în care acestea sînt stabile pînă la aproximativ 600°C, decurge în același mod.

Hidrurile metalelor alcaline prezintă o structură cristalină de tip NaCl, poziția ionilor H^- în golurile octaedrice ale rețelei (c.f.c.) formată de ionii metalici fiind confirmată prin difracție cu neutroni.

Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase, de asemenea izomorfe, se caracterizează prin rețele cristaline în care ionii metalici sînt dispuși într-un aranjament hexagonal compact, ușor deformat, iar ionii hidrură în golurile rețelei.

În tabelul 5.2 sînt prezentate unele proprietăți fizice ale hidrurilor ionice. Acestea se caracterizează prin puncte de topire relativ înalte. În

Tabelul 5.2. Unele proprietăți fizice ale hidrurilor ionice

Proprietăți fizice	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	CaH_2	SrH_2	BaH_2
Entalpia de formare $kJ.mol^{-1}$	−90,43	−60,28	−59,61	−54,42	−56,52	−192,59	−176,26	−170,81
Distanța M-H, nm	0,204	0,244	0,285	0,302	0,319			
Raza aparentă a H^-, nm	0,135	0,147	0,153	0,153	0,150	0,135	0,136	0,134
Punctul de topire, °C	680	Se descompun						
Densitatea la 20° C, $g. cm^{-3}$	0,82	1,38	1,47	2,60	3,67			
Structura cristalină	← NaCl →					← Ortorombică →		

realitate, cu excepția LiH, care se topește fără descompunere, toate hidrurile ionice se descompun la încălzire înainte de atingerea punctelor de topire.

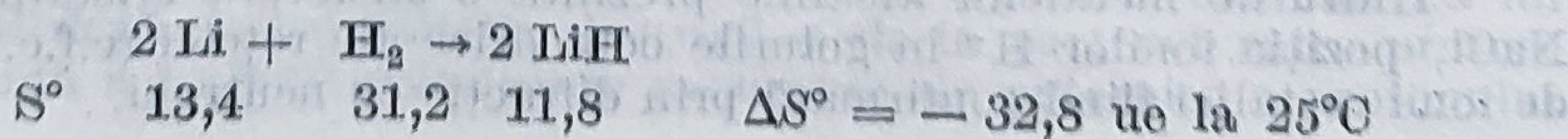
Din examinarea datelor cuprinse în tabel se constată că în hidrurile metalelor alcaline raza aparentă a ionului H^- nu ajunge niciodată la valoarea 0,208 nm (raza ionului în stare liberă). De asemenea valoarea acestei mărimi descrește în mod sensibil cu descreșterea caracterului electropozitiv al metalului (de la 0,150 nm în CsH la 0,135 nm în LiH).

Valoarea în general mică a razei aparente a ionului H^- în aceste hidruri poate fi atribuită în parte compresibilității ionului hidrură, destul de difuz ca și unui anumit grad de covalență al legăturii M—H.

Astfel, de exemplu, cu toate că distanța interatomică Li—H în hidrura de litiu este egală cu suma razelor ionice ale Li^+ și H^-, date neutrono- respectiv electronografice sugerează un transfer de sarcină de la ionul H^- la ionul Li^+. Datorită acestui fapt hidrura de litiu în stare gazoasă are un caracter ionic de numai 80%. Un transfer de sarcină are loc de asemenea și în hidrura de litiu în stare solidă. În hidrurile metalelor alcaline grele legătura metal-hidrogen este mai aproape de o legătură pur ionică.

După cum rezultă din datele cuprinse în tabelul 5.2, entalpiile de formare ale hidrurilor ionice au valori negative — hidruri exoterme. Pentru acest tip de hidruri entropia de formare rezultă în mod foarte aproximativ din entropia hidrogenului gazos pierdută în reacția:

$$2\,Li + H_2 \rightarrow 2\,LiH$$



$$S^\circ \quad 13{,}4 \quad 31{,}2 \quad 11{,}8 \qquad \Delta S^\circ = -32{,}8 \text{ ue la } 25^\circ C$$

Această variaţie este echivalentă cu o contribuţie de circa 41,68 kJ la energia liberă a sistemului la temperatura de 298 K. Datorită acestui fapt căldurile de formare ale hidrurilor ionice reprezintă, în general, un criteriu pentru aprecierea stabilităţii lor.

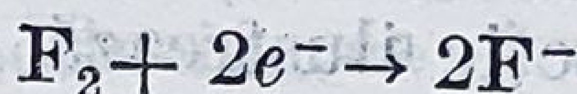
Din examinarea căldurilor de formare ale hidrurilor ionice se desprind următoarele tendinţe :

— în fiecare grupă stabilitatea termică scade cu creşterea caracterului electropozitiv al metalului ;

— hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase se caracterizează prin călduri de formare mult mai mari decît hidrurile metalelor alcaline corespunzătoare.

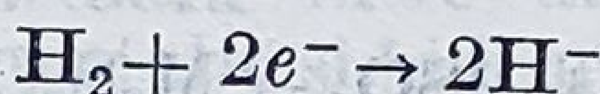
Unele particularităţi structurale ale hidrurilor ionice pot fi explicate pe baza dimensiunilor atomice şi ionice ale hidrogenului şi speciilor lui ionice. Astfel faptul că anionul H^- are o rază ionică efectivă (circa 0,147nm) foarte apropiată de aceea a ionului F^- (0,136 nm) permite să se prevadă pentru hidrurile ionice structuri şi în consecinţă energii de reţea foarte asemănătoare fluorurilor corespunzătoare.

Datele existente arată că variaţia căldurilor de formare ale fluorurilor este foarte asemănătoare cu aceea a căldurilor de formare a hidrurilor ionice. Valorile numerice sînt fireşte mult mai mari pentru fluoruri. Această diferenţă este justificată de faptul că procesul :



$$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$$

este exoterm (— 540,08 kJ.mol^{-1}), în timp ce procesul :



$$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$$

este endoterm (circa 293 kJ.mol^{-1}), ceea ce în ultimă instanţă este determinat de diferenţele existente în energiile de disociere (159 şi 439 kJ.mol^{-1}) şi afinităţile pentru electroni (349,59 respectiv 69,08 kJ.atom.g^{-1}) pentru fluor, respectiv hidrogen.

Compararea căldurilor de formare ale hidrurilor metalelor alcaline cu acelea ale halogenurilor corespunzătoare reflectă stabilitatea redusă a ionului H^-. Prin încălzire hidrurile metalelor alcaline se descompun în elementele componente. Comportarea hidrurilor metalelor alcalino-pămîntoase din acest punct de vedere este diferită în sensul că descompunerea conduce într-o primă etapă la elementele componente, dar metalul pus în libertate pare să formeze cu hidrura rămasă soluţii solide.

Hidrurile ionice fac parte dintre substanţele foarte reactive din punct de vedere chimic, comportare atribuită afinităţii relativ mici a hidrogenului pentru electroni.

Potenţialul standard de oxido-reducere al cuplului $1/2\,H_2/H^-$ este — 2,25 V (pentru cuplul $1/2\,I_2/I^-$ acesta este numai 0,54 V). Datorită acestui fapt, ionul H^- este unul dintre cei mai activi agenţi reducători, iar hidrurile ionice şi complexe sînt folosite drept reducători într-o varietate mare de sinteze (în special în chimia organică preparativă). În acest sens poate fi menţionat faptul că hidrura de sodiu înlocuieşte sodiul în unele reacţii din chimia organică.

Proprietăţile reducătoare puternice ale ionului hidrură sînt atribuite afinităţii lui scăzute pentru electroni şi stabilităţii mari a moleculei H_2.

Dintre reacțiile la care participă aceste hidruri cea mai importantă pentru caracterizarea lor chimică este reacția cu apa :



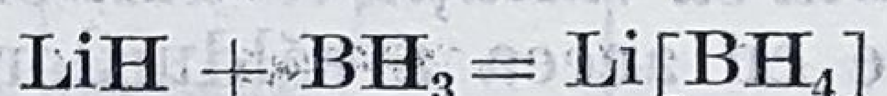
$$MH + H_2O \rightarrow MOH + H_2$$

Ionul H^-, care conține doi electroni neparticipanți, funcționează ca o bază foarte tare. Datorită acestui fapt, hidrurile ionice reacționează instantaneu și complet chiar cu acizii foarte slabi, cum este apa, extrăgînd un proton conform ecuației menționate. De fapt această reacție constă în interacțiunea unui ion H^+ cu un ion hidrură :



$$H^+ + H^- = H_2$$

cu formarea unei molecule de hidrogen. Formal, hidrurile pot fi considerate ca săruri ale unui acid slab H—H (o extrapolare de la HCl puternic și HF slab) și în consecință reacția cu apa poate fi privită ca o reacție de hidroliză obișnuită. Prin această reacție, hidrurile metalelor alcaline, hidruri bazice, se diferențiază de hidrurile acide ale altor elemente, de exemplu, BH_3 respectiv SiH_4, care prin hidroliză generează acizi. Diferența între aceste tipuri de hidruri poate fi ilustrată prin reacția :



$$LiH + BH_3 = Li[BH_4]$$

în care hidrura de litiu se comportă ca un donor de electroni, prin cedarea ionilor H^-, în timp ce hidrura de bor, care acceptă ionul H^-, acționează ca un acceptor. Această reacție ilustrează capacitatea ionului H^- de a forma ioni complecși cu hidrurile deficitare în electroni.

Hidrurile metalelor alcaline reacționează cu dioxidul de sulf cu formare de ditionit :



$$2MH + 2SO_2 \rightarrow M_2S_2O_4 + H_2$$

iar cu dioxidul de carbon cu formare de formiați :



$$LiH + CO_2 \rightarrow HCOOLi$$

Hidrura de litiu reacționează la cald cu azotul rezultînd amide, amine și chiar azotura de litiu ($LiNH_2$, $LiNH$, Li_3N). Hidrura de litiu participă la o serie de reacții de substituție ; astfel cu tetraclorura de siliciu conduce la silan și clorură de litiu, hidrogenul fiind deci substituit cu clor.

Hidrura de potasiu poate scoate hidrogenul din acidul clorhidric gazos conducînd la hidrogen și la clorură de potasiu. Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai puțin active ; hidrura de calciu este, de exemplu, un reducător mai puțin energic decît oricare hidrură alcalină. La cald această hidrură reduce oxizii unui număr mare de metale (Ti, V, Ta, W, etc.) la metal. Hidrura de calciu este un catalizator excelent în reacțiile de hidrogenare ; de asemenea hidrura de sodiu catalizează reacțiile de hidrogenare și polimerizare.

Unele hidruri se aprind spontan în aer, foarte probabil datorită unei hidrolize inițiale, determinată de urmele de vapori de apă.

METODE GENERALE DE OBȚINERE

Toate hidrurile ionice pot fi obținute prin combinarea directă a elementelor componente, condițiile concrete fiind impuse de necesitatea de a echilibra viteza reacției și stabilitatea hidrurii respective. Astfel,

elementele litiu, calciu, stronțiu și bariu reacționează ușor cu hidrogenul la temperaturi cuprinse între 350 și 400°C. Viteza de formare a hidrurii de sodiu atinge valori mari la temperaturi cuprinse aproximativ între aceleași limite. Datorită faptului că deasupra temperaturii de 400°C hidrura de sodiu începe să se descompună, obținerea industrială a acestei substanțe se realizează la 300°C cu hidrogen sub presiune de 50—100 atmosfere.

Viteza de formare a hidrurilor ionice este într-o mare măsură influențată de starea suprafeței metalului și poate fi mărită prin adăugarea unor agenți de suprafață sau prin dispersarea metalului într-o hidrocarbură lichidă.

Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase se pot obține și prin încălzirea oxizilor respectivi în atmosferă de hidrogen :



$$MO + 2H_2 \rightleftharpoons MH_2 + H_2O$$

5.3. HIDRURI ALE METALELOR TRANZIȚIONALE

Hidrogenul reacționează cu un număr mare de metale tranziționale conducînd la compuși care în mod obișnuit sînt cunoscuți sub denumirea de hidruri, chiar dacă majoritatea lor nu conțin ionul hidrură. Multe din aceste sisteme sînt extrem de complexe, indicînd prezența mai multor faze, de cele mai multe ori cu devieri de la stoichiometrie.

Cele mai numeroase studii au fost efectuate asupra hidrurilor formate de elementele lantanoide, actinoide ca și de elementele din grupele IV respectiv V B, care reprezintă cele mai electropozitive metale tranziționale. Hidrurile pe care aceste elemente le formează se caracterizează printr-o comportare intermediară între aceea a hidrurilor interstițiale propriu-zise, hidrurile de tip metalic și hidrurile ionice, respectiv covalente.

Din datele existente asupra hidrurilor metalelor tranziționale se desprind cîteva tendințe de natură să permită înțelegerea comportării și a particularităților lor generale ca și diversitatea tipurilor structurale pe care acestea le prezintă, și anume :

— comportarea metalelor tranziționale față de hidrogen variază în limite foarte mari, ceea ce face destul de dificilă o prezentare sistematică și o încercare de generalizare ;

— compoziția hidrurilor metalelor tranziționale variază în limite mai mult sau mai puțin largi, funcție de condițiile de obținere ;

— majoritatea hidrurilor metalelor tranziționale reprezintă sisteme a căror compoziție nu corespunde stării de oxidare normale a elementelor respective și care se caracterizează prin domenii de compoziție variabile ;

— capacitatea metalelor tranziționale de a reacționa cu hidrogenul descrește în mod progresiv cu Z în fiecare serie, de asemenea descrește în grupă cu n.

O tendință redusă de a forma hidruri prezintă în special elementele de la sfîrșitul seriilor de metale tranziționale (paladiul fiind o excepție).

Comportarea acestor elemente, pentru care se folosește adesea termenul de „lacună" de hidruri, este atribuită mai curînd tăriei extrem de mari a legăturii M—M (Cr, Fe, Ni, etc.) decît stabilității scăzute a legăturii M—H.

Spre deosebire de metalele tranziționale în stare pură, compușii lor intermetalici prezintă o capacitate mare, uneori chiar excesiv de pronunțată

de a absorbi hidrogenul cu formare de faze hidrură. De exemplu cobaltul și nichelul, care sînt situate în lacuna de care s-a menționat, formează compuși intermetalici (de exemplu $LaNi_5$), care absorb în condiții blînde cantități foarte mari de hidrogen.

Această diferență de comportare poate fi atribuită faptului că, spre deosebire de metalele tranziționale în stare pură, care se caracterizează printr-o structură extrem de stabilă și rigidă, prezența de atomi ai lantanoidelor în rețeaua unui metal tranzițional, conduce la faze care conțin poziții vacante, a căror mărime se poate ușor modifica, ceea ce face posibil ca acestea să absoarbă hidrogen.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva aspecte generale ale chimiei acestor hidruri, referitoare la structura și compoziția lor, la proprietățile lor fundamentale ca și la posibilitatea interpretării acestora. În acest sens se vor folosi sistemele metal-H_2 cele mai studiate și relativ cele mai simple și dintre acestea în primul rînd „hidrurile" lantanoidelor.

Studiile efectuate asupra sistemelor lantanoid-H_2 conduc la concluzia că hidrogenul este la început dizolvat în metal, iar pe măsură ce cantitatea de hidrogen crește apare faza dihidrură LnH_2 cu structură de tip fluorină.

Cu excepția dihidrurilor de europiu și yterbiu, dihidrurile celorlalte lantanoide pot fixa în continuare hidrogen pînă la compoziția limită corespunzătoare trihidrurilor LnH_3.

Dihidrurile lantanoidelor ușoare (La, Ce, Pr, Nd, Sm) fixează hidrogenul suplimentar față de compoziția LnH_2 în interstițiile octaedrice ale structurii de tip fluorină, în intervalul de compoziții $LnH_2 - LnH_3$ formînd o fază unică omogenă, a cărei compoziție depinde de presiune și temperatură. Izotermele presiune-compoziție obținute pentru sistemele lantanoid-H_2 (unde lantanoid este unul din elementele menționate mai sus) indică existența următoarelor faze: metal + LnH_2, pînă la compoziția LnH_2 și o singură fază hidrură pînă la compoziția LnH_3.

Dihidrurile celorlalte lantanoide (incluzînd și Y) prezintă o comportare diferită. La fixarea unui exces de hidrogen față de compoziția LnH_2 are loc o modificare structurală cu apariția unei faze hexagonale, înainte de a se atinge compoziția trihidrurii, LnH_3. Există un domeniu de compoziții în care sînt prezente ambele faze, cubică și hexagonală, pentru ca în final să rămînă numai ultima.

Studiul efectuat asupra sistemului $Gd - H_2$ în intervalul de temperatură cuprins între 150°C și 800°C indică prezența următoarelor faze: metal + GdH_2 cu o structură cubică pînă la compoziția GdH_2; GdH_2, structură cubică + GdH_3, structură hexagonală, pentru compoziții de forma $GdH_{2.15}$; numai faza GdH_3 cu structură hexagonală pentru compoziții de forma $GdH_{2.91}$.

Datele disponibile asupra sistemelor actinoid-H_2 conduc la concluzia că elementele actinoide prezintă în general o comportare analogă lantanoidelor, în sensul că acestea formează inițial o dihidrură care fixează mai departe hidrogen conducînd la specia trihidrură. Hidrurile elementelor de la începutul seriei (Th, Pa, U) se deosebesc structural de hidrurile celorlalte elemente. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd o contribuție mai mare a electronilor *d* la comportarea chimică a primelor elemente.

Datele cristalografice existente pentru hidrurile elementelor actinoide conduc la următoarele concluzii:

— cu excepția dihidrurii de toriu, care prezintă o structură tetragonală, celelalte dihidruri cunoscute (AcH_2, NpH_2, PuH_2, AmH_2 și CmH_2)

prezintă o structură cubică de tip fluorină analogă structurii stabilite pentru dihidrurile lantanoidelor.

— trihidrurile actinoidelor aparţin la două tipuri structurale şi anume : modificaţia β-UH_3 şi PaH_3 prezintă o structură de tip β-W, iar trihidrurile NpH_3, PuH_3 şi AmH_3 prezintă o structură hexagonală asemănătoare compuşilor analogi ai lantanoidelor grele.

După cum s-a menţionat deja, alte sisteme metal-H_2 studiate şi asupra cărora literatura de specialitate oferă o serie de informaţii, sînt acelea în care metalul este un element din grupele IV, respectiv V B. Studiile efectuate asupra acestor sisteme conduc la concluzia că solubilitatea hidrogenului în metalele respective scade cu temperatura, ceea ce arată că absorbţia hidrogenului este un proces exoterm. Viteza de absorbţie a hidrogenului depinde într-o măsură mai mare sau mai mică de tratamentul la care a fost supusă în prealabil proba metalică.

La temperatură constantă viteza de absorbţie este proporţională cu rădăcina pătrată din presiunea parţială a hidrogenului, ceea ce înseamnă că la dizolvarea hidrogenului molecula se disociază, iar atomii de hidrogen sînt dispuşi în interstiţiile reţelei cristaline a metalului. Absorbţia hidrogenului de către aceste elemente are caracter reversibil, hidrogenul absorbit putînd fi eliminat la cald şi în vid. La creşterea conţinutului în hidrogen absorbit peste o anumită limită, reţeaua metalului se modifică. Fazele hidrură care apar în sistemele menţionate pot fi considerate drept compuşi nestoichiometrici, interstiţiali (soluţii solide ale hidrogenului în metal).

În sistemele metal-H_2, în care metalul este unul din elementele titan, zirconiu, respectiv hafniu, s-au pus în evidenţă mai multe faze dintre care cea cu conţinut maxim în hidrogen corespunde aproximativ formulei MH_2, cu o structură de tip fluorină distorsionată şi se caracterizează prin domenii de compoziţie care variază funcţie de natura metalului şi anume de la $TiH_{1,5}$ la $TiH_{1,97}$, de la $ZrH_{1,65}$ la $ZrH_{1,965}$ respectiv de la $HfH_{1,63}$ la $HfH_{1,81}$.

În sistemele metal-H_2, în care metalul este un element din grupa V B, s-au pus de asemenea în evidenţă o serie de faze hidrură. Fazele corespunzătoare conţinutului maxim de hidrogen au însă compoziţii diferite faţă de cele menţionate pentru sistemele anterioare. Astfel, în sistemul vanadiu—H_2 s-au pus în evidenţă pe lîngă alte faze şi aceea reprezentată prin VH_{2-x} ; în sistemul niobiu—H_2, faza corespunzătoare acestei compoziţii, NbH_2, este nestabilă, aceeaşi comportare se observă şi la sistemul tantal—H_2, care se caracterizează prin faptul că echilibrele se stabilesc mult mai încet decît în sistemul niobiu—H_2.

Această diferenţă în comportarea elementelor din grupele considerate, IV B respectiv V B, ar putea fi interpretată ca indicînd o reducere a afinităţii elementelor respective pentru hidrogen în trecere de la elementele grupei IV B la cele din grupa V B.

Elementele titan, zirconiu respectiv hafniu se deosebesc din acest punct de vedere de elementele cu caracter metalic din grupa IV A (elemente de tip *p*) care formează hidruri corespunzătoare stării lor de oxidare maximă (valenţa de grupă), de exemplu PbH_4.

Celelalte metale tranziţionale par să aibă o afinitate relativ redusă pentru hidrogen şi în consecinţă nu formează hidruri bine definite. Este suficient să se menţioneze în acest sens faptul că elementele molibden şi wolfram se pot obţine în stare elementară prin reducerea oxizilor lor cu hidrogen.

Deşi hidrogenul prezintă o oarecare solubilitate în mangan, datele existente nu semnalează nici o hidrură de mangan bine definită.

Elementele din grupa VIII se caracterizează de asemenea printr-o afinitate foarte redusă pentru hidrogen. Pentru elementele fier, cobalt respectiv nichel, literatura semnalează o serie de hidruri a căror existenţă este fie nesigură, fie infirmată de alte cercetări. Cu toate acestea studiul unor astfel de sisteme, în special $Fe-H_2$, prezintă o importanţă tehnică deosebită, deoarece prezenţa hidrogenului în fier sau oţeluri influenţează în mod nedorit proprietăţile mecanice ale acestora.

Dintre elementele grupei VIII merită să fie semnalată comportarea paladiului, care prezintă proprietatea de a absorbi cantităţi apreciabile de hidrogen. La temperatura camerei paladiul formează cu hidrogenul o soluţie solidă a cărei compoziţie este cuprinsă între $PdH_{0,6}$ şi $PdH_{1,0}$.

Proprietăţi fizice. Spre deosebire de celelalte hidruri metalice, hidrurile metalelor tranziţionale se caracterizează printr-o comportare magnetică şi electrică cu totul deosebită, care variază în limite relativ mari de la un compus la altul. Necesitatea interpretării acestei comportări a condus la elaborarea a trei modele, şi anume: modelul interstiţial, care nu presupune o separare apreciabilă de sarcină, modelul protonic, în care electronul hidrogenului este cedat în banda de conducţie a metalului şi modelul anionic, în care apar ionul hidrură H^-, şi respectiv ionii pozitivi M^{n+}.

Simpla existenţă a trei modele pentru interpretarea proprietăţilor fundamentale ale acestor ,,hidruri'' reflectă natura complexă a acestora ca şi o diversitate relativ mare de tipuri structurale.

Fiecare din modelele menţionate poate explica în mod satisfăcător proprietăţile hidrurilor anumitor metale şi mai mult decît atît într-un sens mai general fiecare model permite interpretarea anumitor proprietăţi ale hidrurilor metalelor tranziţionale.

În cadrul modelului ,,interstiţial'' se presupune că în aceste hidruri atomii de hidrogen ocupă golurile în reţeaua metalului, fără să apară o interacţie chimică între metal şi hidrogen. Cu toate acestea studii ulterioare au arătat că structura cristalină a hidrurilor metalice diferă adesea de aceea a metalului iniţial la aceeaşi temperatură. Acest lucru nu poate fi interpretat în cadrul teoriei compuşilor interstiţiali, care prevede numai o uşoară creştere în distanţele interatomice în metalul care a absorbit hidrogen şi nu schimbări în structura lui cristalină.

În teoria modelului ,,protonic'' se presupune că hidrogenul se comportă asemănător unui metal în sensul că atomii lui cedează electronii în banda de conducţie care conţine deja electronii metalului. În aceste condiţii hidrogenul se transformă în proton, H^+, electronii care aparţineau iniţial metalului şi hidrogenului formează un nor care asigură legătura între speciile încărcate pozitiv ale metalului şi hidrogenului.

Această teorie explică unele proprietăţi ale hidrurilor metalice printre care mobilitatea hidrogenului (datorită valorii mici a energiei de activare pentru difuzie) ca şi faptul constatat (în cazul hidrurii de paladiu de exemplu) că susceptibilitatea magnetică a metalului descreşte cînd acesta devine saturat cu hidrogen. Conform acestei teorii, diamagnetismul multor hidruri ale metalelor tranziţionale este o consecinţă a împerecherii electronilor în urma saturării benzii de conducţie cu electroni în timpul dizolvării hidrogenului în metal.

Teoria modelului anionic presupune că hidrogenul acceptă electroni din banda de conducţie a metalului şi trece în ioni hidrură, H^-. Depla-

sarea electronilor din banda de conducție permite formarea unor legături chimice noi. În cadrul acestei teorii hidrurile metalice sînt privite drept compuși care constau din ioni M^{n+} și H^-. Deoarece nu toți electronii metalului au părăsit banda de conducție pentru formarea ionilor H^-, legătura ionică se suprapune legăturii metalice.

Dintre dovezile în favoarea modelului anionic pot fi menționate:
— concordanța dintre distanțele M—H găsite experimental pentru hidrurile metalice și valoarea calculată (dacă se presupune că raza ionului H^- este 1,3 Å ca și în hidrurile metalelor alcaline și nu 2,08 Å calculată pentru ionul H^- în starea liberă;
— energia de rețea calculată pe baza modelului anionic este de asemenea în bună concordanță cu datele experimentale.

În sensul celor menționate mai sus se va încerca o interpretare a proprietăților fizice fundamentale ale acestor hidruri, folosind pentru exemplificare hidrurile de tip metalic discutate.

Dihidrurile din grupa pămînturilor rare, cu excepția dihidrurilor de europiu și yterbiu, prezintă o conductibilitate metalică, proprietate care poate fi interpretată admițînd că doi din electronii de valență ai metalului participă la interacția chimică, conducînd la formarea ionului H^-, în timp ce al treilea electron se găsește în banda de conducție. Pe baza unui astfel de model dihidrurile ar putea fi reprezentate ca $Ln^{3+}(H^-)_2$ (e^-). Această comportare pare să corespundă unor hidruri de natură predominant ionică, care conțin specii Ln^{3+} chiar în faza dihidrură. O dovadă în sprijinul acestei formulări, în sensul prezenței speciei Ln^{3+} în dihidrură este momentul magnetic de 7,83 MB obținut pentru dihidrura de gadoliniu, care este același cu momentul magnetic obținut pentru ionul Gd^{3+}. Cu creșterea conținutului în hidrogen față de compoziția dihidrurii, conductibilitatea electrică descrește astfel încît la un conținut mare în hidrogen acestea prezintă comportare de semiconductori. Se ajunge astfel la concluzia că la o anumită compoziție, cuprinsă între cele două compoziții limită LnH_2 și respectiv LnH_3, compoziție care în cazul hidrurii de ceriu este cuprinsă aproximativ între $CeH_{2.8}$ și $CeH_{2.85}$, aceasta suferă o tranziție metal-semiconductor.

Din punct de vedere magnetic, se constată că la formarea dihidrurilor interacțiile magnetice caracteristice elementelor lantanoide sînt reduse brusc, iar în apropierea compoziției corespunzătoare trihidrurii ordonarea magnetică pare să fie complet eliminată. Descreșterea observată în interacția magnetică la fixarea hidrogenului a fost explicată prin scăderea în densitatea electronilor de conducție în urma formării ionilor hidrură H^-. Din cele de mai sus reiese că proprietățile fizice ale acestor hidruri pot fi mulțumitor interpretate în limitele unui model anionic (H^-)cu un anumit grad de covalență. Pe baza aceluiași model se pot explica și proprietățile fizice fundamentale ale hidrurilor elementelor tranziționale de tip 5*f*, actinoidele.

În concluzie, se putea aprecia că hidrurile elementelor din grupa III B — lantanoide și actinoide — situate în clasificarea menționată mai sus la limita între hidrurile saline și cele de tip metalic, ocupă și prin natura lor o poziție intermediară între hidrurile ionice și hidrurile care pot fi considerate ca soluții de hidrogen în metale. Asemănător hidrurilor ionice, hidrurile acestor elemente reacționează cu apa cu dezvoltare de hidrogen, dar se caracterizează prin compoziție variabilă ca și hidrurile metalelor tranziționale.

Metode de obţinere. Cea mai importantă şi în unele cazuri singura metodă de obţinere a hidrurilor metalice este combinarea directă a metalelor cu hidrogen în condiţii de temperatură care variază în limite relativ mari, funcţie de natura metalului.



$$M + n/2H_2 \rightleftharpoons MH_n$$

Lantanoidele şi elementele din grupa III B absorb hidrogen în vid chiar la temperatura camerei cu formarea unor hidruri nestoichiometrice.

Hidrurile unor elemente actinoide sînt dificil de obţinut în formă stoichiometrică; de obicei, acestea se obţin cu un deficit de hidrogen. Astfel uraniul reacţionează exoterm cu hidrogenul:



$$U + 3/2H_2 \rightleftharpoons UH_3$$

hidrura astfel obţinută, caracterizată printr-un deficit de hidrogen, UH_{3-x}, fiind mai stabilă decît hidrura stoichiometrică.

În unele cazuri metalul folosit pentru obţinerea hidrurii pe această cale trebuie în prealabil prelucrat. Astfel, pentru obţinerea hidrurilor de vanadiu, metalul foarte pur trebuie degazat la 850 °C în vid într-o instalaţie specială în care se introduce apoi hidrogenul pur.

Unele faze hidrură, care se obţin mai greu prin combinarea directă a componentelor, se pot obţine prin hidrogenarea catodică a elementului respectiv (de exemplu VH_{2-x} respectiv TaH_{2-x}).

Altă metodă de obţinere a hidrurilor unor metale tranziţionale (de exemplu hidrurile de cobalt, nichel) a căror compoziţie este încă neclară constă în acţiunea bromurii de fenilmagneziu în atmosferă de hidrogen asupra halogenurilor metalelor respective.

Dintre hidrurile metalelor tranziţionale discutate, o reactivitate chimică accentuată s-a stabilit pentru hidrurile lantanoidelor de forma LnH_2 ca şi pentru o serie de hidruri ale actinoidelor, dintre care se menţionează în primul rînd UH_3. Astfel dihidrurile lantanoidelor reacţionează energic cu apa şi acizii cu dezvoltare de hidrogen. Trihidrura de uraniu prezintă o importanţă deosebită, datorită faptului că aceasta este mult mai indicată pentru obţinerea unor compuşi ai uraniului decît metalul însuşi.

5.4. HIDRURI COMPLEXE

În categoria hidrurilor complexe pot fi cuprinse combinaţiile care conţin drept ligand ionul H^-. În funcţie de compoziţia sferei de coordinare se pot distinge hidruri complexe care conţin numai ionul hidrură ca ligand şi hidruri complexe în a căror sferă de coordinare sînt prezenţi şi alţi liganzi.

Cele mai importante hidruri complexe care aparţin primei categorii sînt acelea pe care le formează elementele bor, aluminiu şi galiu şi care corespund formulelor: $Na[BH_4]$ (hidruroborat, boranat), $Li[AlH_4]$ (hidruroaluminat, alanat), $Li[GaH_4]$ (hidrurogalat). Din cea de a doua categorie fac parte un număr mult mai mare de combinaţii, ceea ce este determinat în primul rînd de faptul că un număr mult mai mare de elemente, în special metale tranziţionale, pot funcţiona ca metal central în aceste

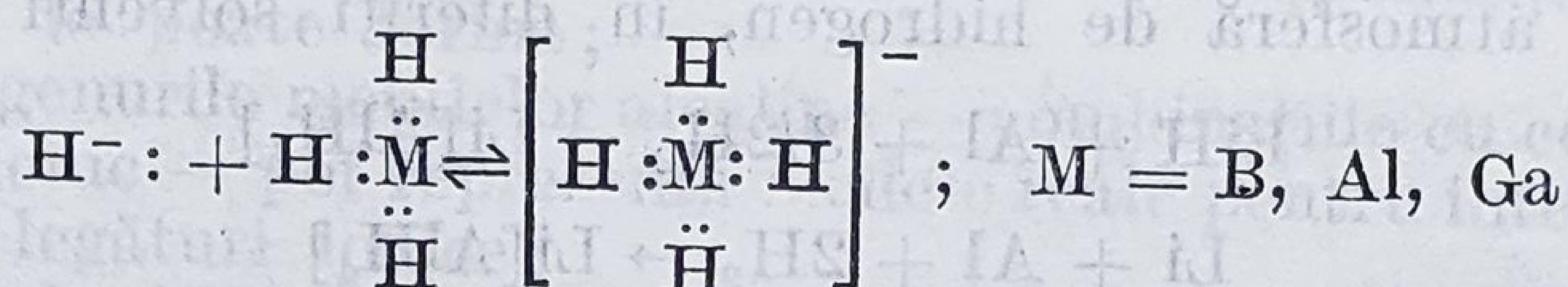
combinaţii şi în al doilea rînd de posibilitatea modificării celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare.

Datorită problemelor teoretice pe care formularea unora dintre aceste combinaţii le ridică, precum şi numeroaselor lor aplicaţii — agenţi reducători în sinteza chimică, generatori de ioni hidrură, catalizatori în reacţiile de hidrogenare omogenă — studiul hidrurilor complexe a cunoscut în ultima perioadă o dezvoltare considerabilă.

Dintre hidrurile complexe care conţin numai ionul hidrură ca ligand cele mai studiate sînt acelea conţinînd ionul $[MH_4]^-$ — M = B, Al, Ga — iar dintre acestea tetrahidruroboraţii $M[BH_4]$ (unde M poate fi un metal alcalin, beriliu, magneziu, calciu, zinc, cupru, argint, aluminiu, galiu, titan, zirconiu, toriu, uraniu, neptuniu, plutoniu sau un cation de amoniu cuaternar).

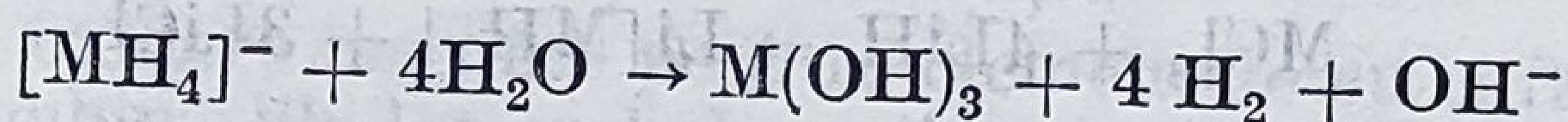
Combinaţiile $Li[InH_4]$ şi $Li[TlH_4]$ pot fi obţinute numai la temperaturi sub 0°C (—15°C, respectiv —30°C, în soluţie eterică); la 0°C acestea se descompun cu formare de LiH şi $(MH_3)_n$.

Ionii $[MH_4]^-$ au o structură tetraedrică, iar formarea lor poate fi reprezentată printr-un echilibru de forma :



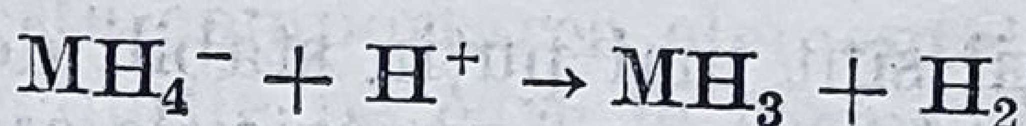
Confrom reacţiei menţionate, molecula MH_3 se comportă ca un acid Lewis. În acest sens este de aşteptat ca stabilitatea termică şi chimică a celor trei anioni $[MH_4]^-$ să varieze în acelaşi sens cu capacitatea lor de a accepta electroni şi anume B > Al > Ga. Datele experimentale referitoare la comportarea acestor combinaţii (stabilitate termică, stabilitate faţă de hidroliză) confirmă ordinea menţionată.

O confirmare a ordinei menţionate mai sus este comportarea ionilor $[MH_4]^-$ faţă de hidroliză,



$$[MH_4]^- + 4H_2O \rightarrow M(OH)_3 + 4\,H_2 + OH^-$$

care poate fi considerată ca fiind iniţiată de reacţia :



$$MH_4^- + H^+ \rightarrow MH_3 + H_2$$

Molecula MH_3 reacţionează apoi mai departe. Se ajunge astfel la concluzia că molecula MH_3 concurează cu acceptorul H^+ pentru ionul hidrură. Pe baza capacităţii de a accepta electroni a moleculelor MH_3 se poate explica faptul că $Na[BH_4]$ este foarte solubil în apă suferind numai o uşoară descompunere hidrolitică, în urma căreia soluţia devine bazică şi împiedică hidroliza mai departe. În mediu acid însă hidroliza acestei substanţe este completă. Spre deosebire de tetrahidruroboratul de sodiu, combinaţiile $Na[AlH_4]$, şi $Na[GaH_4]$ sînt uşor şi uneori exploziv descompuse de apă.

S-a stabilit că o legătură ionică între ionul complex şi cationul din sfera de ionizare apare de fapt numai în hidrura $Na[BH_4]$. Majoritatea celorlalte hidruri complexe conţin legături predominant covalente, de exemplu $Be[BH_4]_2$, $Al[BH_4]_3$. Astfel de hidruri complexe conţin de obicei hidrogen în punte care leagă împreună sfera internă şi externă a hidrurii într-un sistem unic. Aceşti compuşi au uneori o structură foarte complexă.

Astfel, de exemplu pe baza datelor de difracție de neutroni s-a stabilit că hidrura $U[BH_4]_4$ are structura ilustrată în figura 5.1 în care numărul de coordinare al uraniului față de hidrogen este 14 și majoritatea atomilor de hidrogen funcționează ca punte.

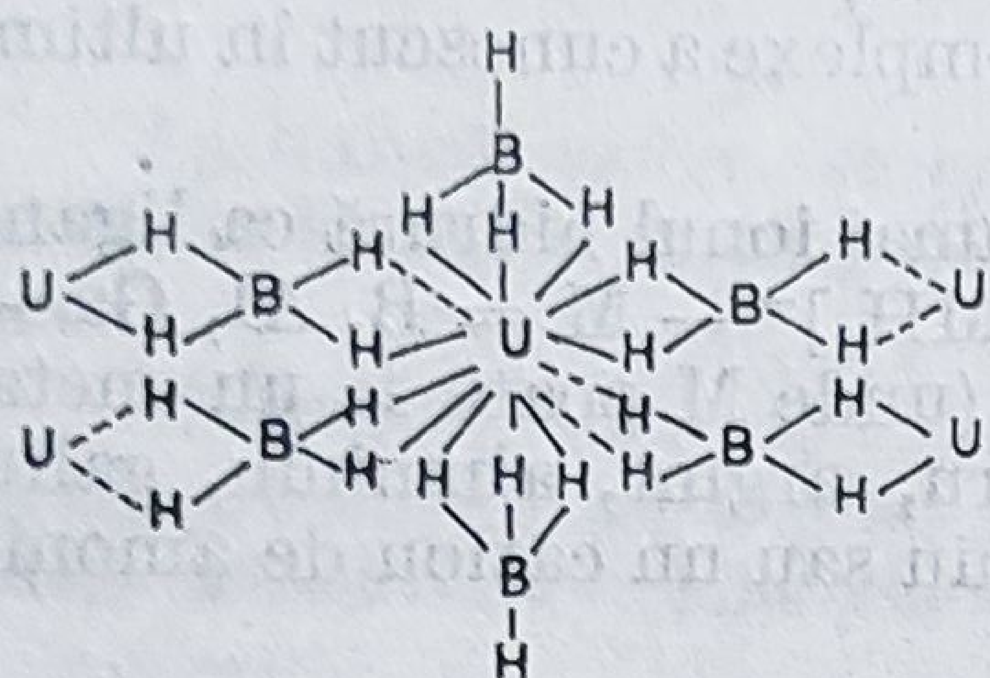


Figura 5.1. — Structura compusului $U[BF_4]_4$.

Pe lîngă hidrurile complexe menționate se cunosc de asemenea hidruri ale metalelor tranziționale în care ionul hidrură este de asemenea singurul ligand. Dintre acestea pot fi menționate hidrurile K_2MH_9 (unde M = Re, Tc) care se caracterizează printr-o stabilitate scăzută.

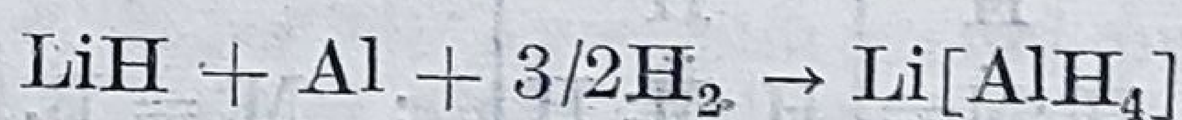
Hidruroaluminații pot fi obținuți prin:

— reacția dintre clorura de aluminiu și hidrura metalului respectiv (în mediu de eter etilic sau tetrahidrofuran):

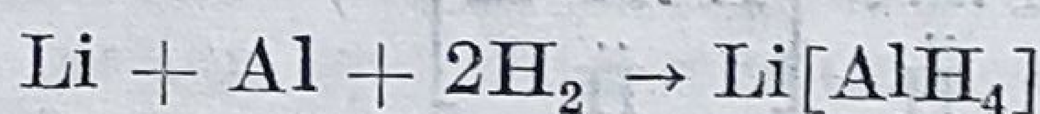


$$4\,LiH + AlCl_3 \rightarrow Li[AlH_4] + 3\,LiCl$$

— reacția dintre hidrura metalului alcalin și pulbere de aluminiu în atmosferă de hidrogen sau reacția dintre metalul alcalin și pulbere de aluminiu în atmosferă de hidrogen, în diferiți solvenți:



$$LiH + Al + 3/2H_2 \rightarrow Li[AlH_4]$$



$$Li + Al + 2H_2 \rightarrow Li[AlH_4]$$

— reacții de schimb între hidruroaluminații alcalini și halogenurile sau hidrurile metalelor respective:

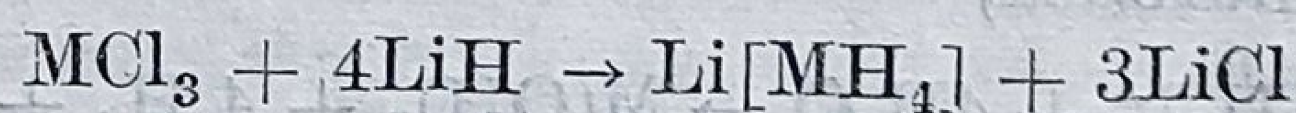


$$BeX_2 + 2\,Na[AlH_4] \rightarrow Be[AlH_4]_2 + 2\,NaX$$



$$MH + Li\,AlH_4 \rightarrow M[AlH_4] + LiH;\; M = Na,\,K$$

Combinațiile $Li[MH_4]$; (M=Ga, In. Tl) au fost obținute prin reacția:



$$MCl_3 + 4LiH \rightarrow Li[MH_4] + 3LiCl$$

în soluție eterică și la temperaturi sub 0°C pentru ultimele două combinații.

Hidruroaluminații sînt mai puțin stabili decît hidruroborații corespunzători. Aceștia sînt descompuși energic de apă, sînt agenți reducători puternici, fiind folosiți în sinteza organică.

CAPITOLUL 6

HALOGENURI METALICE

6.1. GENERALITĂȚI

Combinațiile halogenilor cu metalele — halogenurile — prezintă un interes deosebit din următoarele puncte de vedere:

— halogenii formează combinații cu toate metalele;

— halogenurile sînt compușii pe care metalele îi formează cu cele mai electronegative elemente și în consecință reprezintă — în special fluorurile — combinațiile cu caracterul ionic cel mai pronunțat, pe care un element dat le poate forma;

— halogenurile metalelor alcaline — combinațiile cu cel mai pronunțat caracter ionic — pot reprezenta modele reale pentru interacția chimică pe bază de legături ionice;

— rețelele cristaline ale unor halogenuri metalice reprezintă prototipuri structurale (pentru combinații cu aceeași stoichiometrie).

În cele ce urmează se va încerca o tratare comparativă a halogenurilor pe care le formează elementele cu caracter metalic, urmărind, în măsura în care acest lucru este posibil, să se stabilească contribuția la comportarea generală a acestor compuși atît a ionului halogenură cît și a ionului metalic.

Înaintea unei astfel de tratări se impun însă cîteva considerații generale asupra acestei clase de combinații.

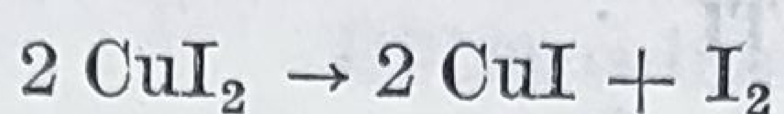
Starea de oxidare maximă pe care elementele cu caracter metalic o manifestă în combinațiile lor cu halogenii, coincide în general cu numărul grupei din care face parte elementul respectiv (starea de oxidare de grupă). Excepție în acest sens este comportarea elementelor cupru, argint și aur, care manifestă în halogenurile pe care le formează stări de oxidare mai mari decît unitatea. Pe de altă parte, există o serie de elemente care nu realizează stările lor de oxidare maxime nici chiar în combinațiile cu fluorul. Din acest punct de vedere, se constată următoarea tendință: în cazul în care starea de oxidare maximă a unui element dat față de halogeni nu este aceeași, ea scade întotdeauna în ordinea fluorură > clorură > > bromură > iodură.

Posibilitatea realizării în aceste combinații a stării de oxidare maxime de către un metal dat trebuie corelată în primul rînd cu particularitățile ionilor halogenură X^-, și anume: afinitatea pentru electroni, raza ionică și deformabilitatea lor. Creșterea volumului ionic în seria $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ este de natură să genereze o împiedicare sterică și care, la rîndul ei, determină scăderea numărului de coordinație. În același sens acționează și ceilalți doi factori.

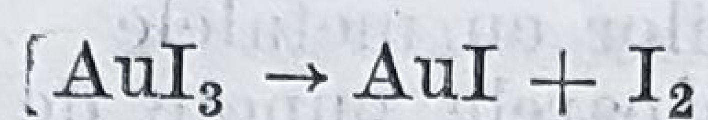
Din această cauză, în combinațiile cu halogenii mai grei, metalele manifestă de preferință stări de oxidare inferioare, tendință care se accen-

tuează în mod progresiv în trecere de la fluor la iod. Astfel, halogenurile superioare ale vanadiului sînt : VF_5, VCl_4, VBr_4 (stabilă la temperaturi sub 0°C), respectiv VI_3.

Stabilitatea mult mai redusă a iodurilor corespunzătoare stărilor de oxidare maxime ale metalelor se reflectă în tendința acestora de a trece într-o iodură inferioară cu punere în libertate de iod. O astfel de comportare nu implică în mod necesar o stare de oxidare foarte înaltă a metalului, fiind suficientă pentru aceasta și o stare de oxidare relativ joasă (III și chiar II). De exemplu, diiodura de cupru, respectiv triiodura de aur nu se pot obține datorită ușurinței cu care au loc reacțiile :



$$2\,CuI_2 \rightarrow 2\,CuI + I_2$$



$$AuI_3 \rightarrow AuI + I_2$$

În ceea ce privește tendința metalelor de tip *s*, *p*, *d* cu aceeași sarcină și cu rază ionică comparabilă de a forma halogenuri, se constată că metalele tranziționale de tip *d* manifestă preferință pentru halogenii grei.

Pe baza particularităților ionilor halogenură se pot explica și alte cîteva tendințe care se referă la proprietățile generale ale halogenurilor metalice și anume :

— datorită caracteristicilor ionului F^- și în special volumului ionic foarte mic, combinațiile pe care acesta le generează — fluorurile — se deosebesc de celelalte halogenuri. Astfel, fluorura unui metal dat poate prezenta o structură tridimensională ionică în condiții în care celelalte halogenuri ale elementului considerat prezintă structuri stratificate sau alcătuite din lanțuri ; (excepție fac metalele alcaline ale căror halogenuri se caracterizează toate printr-o structură ionică) ; deformări de la structura ionică regulată pot să apară chiar la clorurile, bromurile și respectiv iodurile unor metale alcalino-pămîntoase (de exemplu $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2), în timp ce pentru fluorurile metalice o structură ionică regulată se poate menține pînă la compuși de forma MF_3 ;

— datorită volumului foarte mic al ionului F^- combinațiile pe care acesta le formează se caracterizează prin energii de rețea mai mari decît celelalte halogenuri și în consecință prin călduri de formare mai mari ;

— pentru unele metale, oxizii și fluorurile de aceeași stoichiometrie se caracterizează prin aceeași structură cristalină, în timp ce clorurile, bromurile și iodurile se aseamănă din acest punct de vedere cu sulfurile, seleniurile și telururile. De exemplu difluorurile NiF_2, și respectiv PdF_2, sînt izostructurale cu SnO_2, prezentînd o structură de tip rutil, în timp ce $NiCl_2$ și SnS_2 prezintă rețele stratificate, iar diclorura de paladiu o structură alcătuită din lanțuri ;

— comportarea celor două elemente — fluor respectiv oxigen — poate fi privită și dintr-un alt punct de vedere și anume ambele au proprietatea de a stabiliza metalele cu care se combină în starea lor de oxidare maximă. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că printre combinațiile unui element, caracterizat printr-o stare de oxidare superioară (5, 6, 7 sau chiar 8) sînt prezente în mod necesar oxidul și fluorura, dacă acestea nu reprezintă singurele combinații corespunzătoare stării de oxidare maxime (cazurile cele mai frecvente fiind acestea din urmă). Din acest punct de vedere se poate constata și o diferență între cele două elemente, în sensul

că oxigenul pare să stabilizeze stările de oxidare înalte ale elementelor (anume 6, 7 respectiv 8), de exemplu OsO_4 în timp ce fluorul pare să manifeste preferință pentru stările de oxidare superioare ale unor elemente, care însă sub aspect valoric sînt relativ joase, de exemplu CoF_3, CuF_3, AgF_2 etc.

Cu toate diferențele observate în proprietățile fundamentale ale halogenilor, combinațiile pe care aceștia le formează cu metalele prezintă o serie de asemănări și, în unele cazuri, se poate observa o variație destul de regulată a proprietăților lor.

În cele ce urmează vor fi prezentate în mod comparativ și sub aspectele lor cele mai generale cîteva proprietăți fizice și chimice ale combinațiilor pe care elementele cu caracter metalic le formează cu halogenii.

6.2. STRUCTURA CRISTALINĂ

Pe baza particularităților lor structurale halogenurile metalice ar putea fi clasificate în următoarele categorii:
— halogenuri ionice;
— halogenuri moleculare (covalente);
— halogenuri cu structuri stratificate sau în lanț.

Din punct de vedere structural, halogenurile ionice se caracterizează prin rețele tridimensionale în care ionul metalic M^{n+} realizează numere de coordinație relativ mari; înconjurarea fiecărui ion M^{n+} respectiv X^- reprezintă în general aranjamentul cel mai simetric posibil. În această categorie sînt cuprinse halogenurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase ca și o serie de trihalogenuri.

Dintre structurile frecvent adoptate de aceste halogenuri pot fi menționate acelea de tip: NaCl, CsCl, CaF_2, rutil, respectiv ReO_3.

Halogenurile în care ionul metalic manifestă o stare de oxidare superioară, în general mai mare decît trei, se caracterizează prin structură covalentă, fiind cuprinse în cea de a doua categorie, în clasificarea menționată. În aceeași categorie sînt incluse de asemenea halogenurile nemetalelor.

Halogenurile cuprinse în cea de a treia categorie prezintă prin particularitățile lor structurale o clasă de compuși cu caracter intermediar între halogenurile ionice și cele moleculare (covalente). Aceste halogenuri se caracterizează prin structuri stratificate sau alcătuite din lanțuri mai puțin obișnuite. În această categorie sînt cuprinse halogenurile — în special clorurile, bromurile și iodurile — unor metale în stare de oxidare doi, respectiv trei. O astfel de structură nu este caracteristică fluorurilor. O particularitate importantă a unor astfel de structuri stratificate este, așa cum se va arăta și în cele ce urmează, înconjurarea nesimetrică a ionului X^-, comparativ cu înconjurarea lui într-un cristal ionic. Într-o anumită direcție vecinătatea unui ion X^- într-o astfel de rețea amintește de o structură ionică, în timp ce în altă direcție de o structură moleculară simplă.

Discutarea structurii cristaline și, a structurii moleculare a halogenurilor metalice se va face nu pe baza clasificării menționate ci pe baza stoichiometrici acestora, subliniind, ori de cîte ori este cazul, aspectele referitoare la natura lor.

Halogenuri de tipul MX. Pentru halogenurile cu această stoichiometrie sînt posibile următoarele tipuri structurale: NaCl (coordinația 6 : 6), CsCl (8 : 8), blendă și würtzită (4 : 4). O structură de primul tip se întîlnește în halogenurile metalelor alcaline AgF, AgCl, AgBr (cu excepția CsCl, CsBr și CsI).

Structura de tip CsCl este adoptată de următoarele halogenuri: CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, în timp ce halogenurile CuCl, CuBr, CuI și AgI cristalizează la temperatura camerei într-o rețea de tip blendă în care fiecare ion metalic este înconjurat tetraedric de patru ioni X^-.

Posibilitatea realizării de către halogenurile de cesiu a unei structuri mai dense (coordinație 8 :8) față de structura de tip NaCl poate fi atribuită volumului mai mare al ionului Cs^+.

Numerele de coordinație mai mici caracteristice rețelelor cristaline ale halogenurilor de cupru și AgI asociate cu distanțe internucleare de echilibru mai mici decît suma razelor ionice, indică un caracter covalent destul de pronunțat pentru aceste combinații.

Halogenuri de tipul MX_2. Spre deosebire de halogenurile metalelor care prezintă starea de oxidare unu, dihalogenurile se caracterizează din punct de vedere structural printr-o diversitate relativ mai mare de tipuri, deși structurile ionice adoptate de acestea sînt de tip rutil (coordinația 3 : 6), și respectiv de fluorină (coordinația 4 : 8).

Cu excepția BeF_2, difluorurile cristalizează într-una din structurile ionice menționate și anume, tip rutil, respectiv tip fluorină. Preferința pentru un tip de structură sau altul este determinată de volumul ionului metalic, în sensul că difluorurile conținînd ioni relativ voluminoși (de exemplu Ca^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}) adoptă o structură de tip fluorină (coordinația 4 :8), în timp ce acelea conținînd ioni mai puțin voluminoși (de exemplu Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) adoptă o structură de tip rutil (coordinația 3 :6).

Unele difluoruri, ca de exemplu CuF_2, CrF_2, prezintă o structură de tip rutil distorsionată în sensul că fiecare ion metalic este înconjurat de (4+2) ioni fluorură, patru mai apropiați și doi mai îndepărtați.

După cum s-a menționat, difluorura de beriliu constituie o excepție în sensul celor discutate prin faptul că aceasta prezintă o structură cristalină asemănătoare dioxidului de siliciu. Această comportare puțin obișnuită pentru o fluorură de acest tip poate fi atribuită faptului că valoarea raportului razelor pentru ionii Be^{2+} și F^- de aproximativ 0,3, foarte asemănător cu acela observat pentru SiO_2, permite compușilor cu stoichiometrie AB_2 să formeze sticle (după Goldschmidt).

În afara difluorurilor o rețea de tip rutil este întîlnită într-un număr foarte redus de dihalogenuri. Astfel, dintre celelalte dihalogenuri, numai $CaCl_2$, $CaBr_2$ și $SrCl_2$ prezintă o structură de tip rutil distorsionată.

Pentru alte dihalogenuri sînt caracteristice structuri diferite de cele menționate mai sus și anume structuri stratificate în care ionul metalic este hexacoordinat, structuri alcătuite din lanțuri, în care ionul metalic este tetracoordinat sau structuri caracterizate prin numere de coordinație mai mari decît șase (pentru ionul metalic).

Pentru dihalogenurile care prezintă o rețea stratificată prototipul structural este reprezentat de $CdCl_2$, respectiv CdI_2 caracterizate prin rețele stratificate, bidimensionale infinite, care, din punctul de vedere al naturii legăturii M—X, se situează între halogenurile ionice și cele covalente (v. și fig. 12.4).

Rețeaua cristalină a diclorurii de cadmiu este formată din straturi triple, care la rîndul lor sînt alcătuite din două straturi de ioni Cl^-, într-o împachetare cubică compactă și un strat de ioni Cd^{2+} între acestea (ionii Cd^{2+} ocupînd jumătate din golurile octaedrice).

Fiecare ion Cd^{2+} este înconjurat de șase ioni Cl^-, iar fiecare ion Cl^- de trei ioni metalici. Sarcinile electrice ale ionilor sînt compensate în interiorul fiecărui strat triplu. Cristalul este alcătuit din astfel de straturi triple bidimensionale infinite orientate paralel.

Structura cristalină a diiodurii de cadmiu este asemănătoare cu aceea a diclorurii de care se deosebește numai prin faptul că ionii I^- prezintă o împachetare hexagonal compactă, în care ionii Cd^{2+} ocupă de asemenea jumătate din golurile octaedrice (fig. 6.1).

O caracteristică a structurilor stratificate de tipul celor menționate mai sus este înconjurarea asimetrică a ionilor halogenură, care au ca vecini ioni M^{2+} numai de o parte, în timp ce în cealaltă parte au ca vecini ioni de același tip X^- (fig. 6.2).

Într-un astfel de cristal straturile de ioni X^- adiacente se atrag numai prin forțe van der Waals. Datorită acestui fapt straturile respective coincid cu planurile de clivaj ale cristalului.

O rețea de tip $CdCl_2$ se întîlnește la o serie de dihalogenuri dintre care pot fi menționate: $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, NiI_2, $MgCl_2$, $ZnBr_2$, $MnCl_2$, iar o rețea de tip CdI_2, la dihalogenurile: CdI_2, MgI_2, ZnI_2, PbI_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, YbI_2, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $CdBr_2$, $NiBr_2$, VCl_2, $TiCl_2$, TiI_2, precum și la o serie de disulfuri.

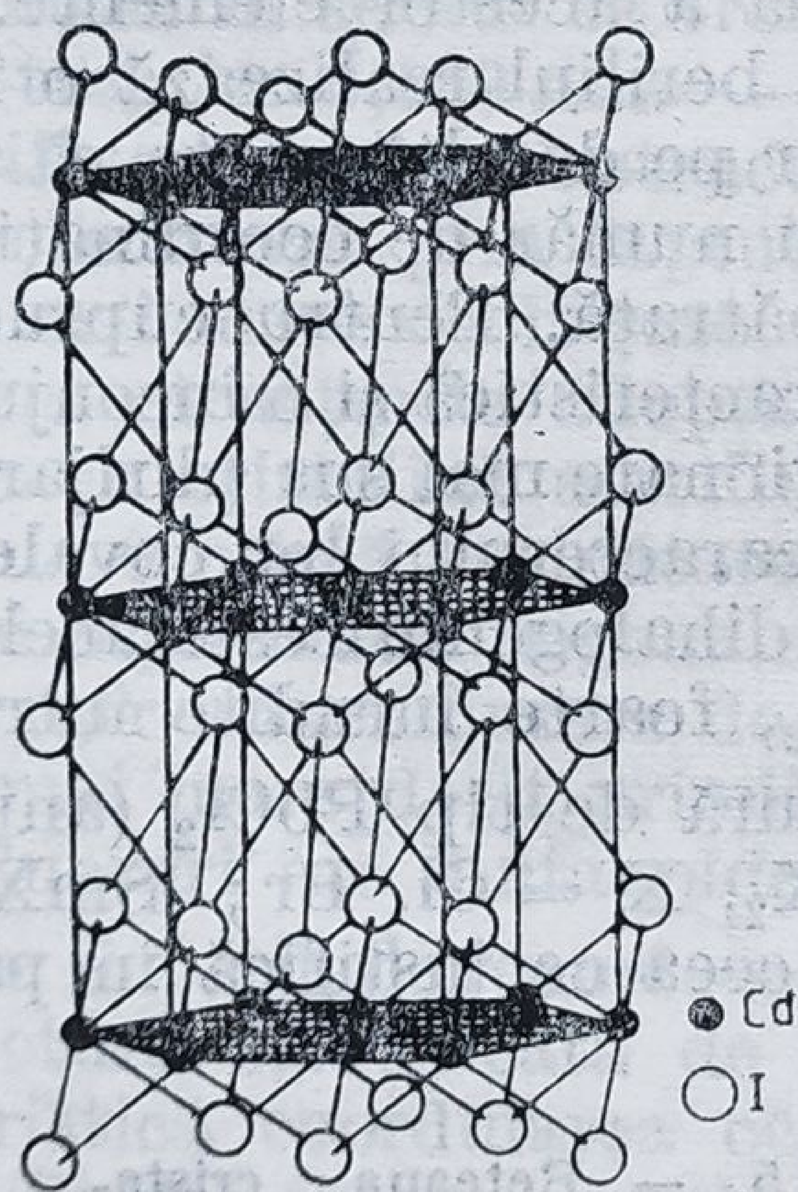


Figura 6.1. — Rețeaua stratificată a iodurii de cadmiu.

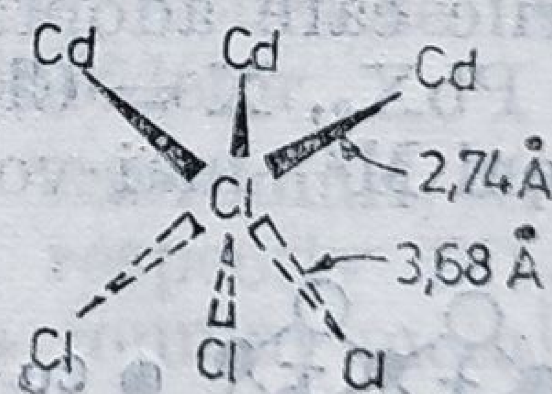


Figura 6.2. — Înconjurarea asimetrică a ionilor de halogen în $CdCl_2$.

Un număr mai redus de dihalogenuri, cum sînt $BeCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ se caracterizează prin proprietatea de a forma rețele cristaline alcătuite din lanțuri.

Rețeaua cristalină a diclorurii de beriliu este alcătuită din lanțuri infinite de grupări $BeCl_4$, în care atomii de clor funcționează drept punte (fig. 6.3). Coordinarea beriliului nu este perfect tetraedrică deoarece unghiurile Cl—Be—Cl sînt numai de 98°, ceea ce arată că unitățile $BeCl_2Be$ sînt alungite în direcția axei lanțului.

În figura 6.4 este reprezentată rețeaua cristalină a diclorurii de paladiu, care, după cum se poate ușor observa, este alcătuită din lanțuri infinite în care toți atomii sînt situați în același plan.

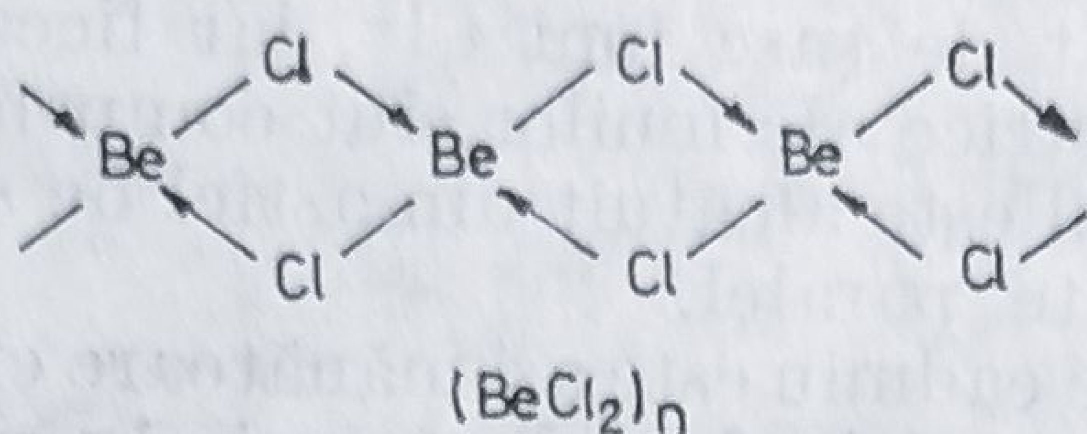


Figura 6.3. — Structura $BeCl_2$.

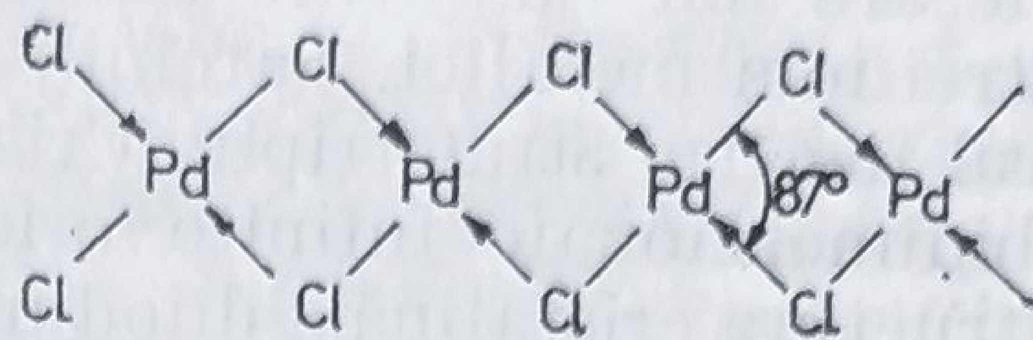


Figura 6.4. — Structura $PdCl_2$.

În stare anhidră diclorura și dibromura de cupru formează rețele cristaline (fig. 6.5) alcătuite din lanțuri infinite, în care halogenii funcționează drept puncte și în care fiecare atom de cupru se găsește într-o înconjurare plană asemănător structurii $PdCl_2$. Spre deosebire însă de aceasta, în rețeaua $CuCl_2$ catenele plane sînt astfel dispuse în cristal încît fiecare atom de cupru dintr-un lanț este suficient de aproape de doi atomi de clor din lanțurile vecine, ceea ce conferă cuprului o coordinare octaedrică ușor distorsionată.

Diferența observată între cele trei tipuri de structuri discutate mai sus, în ceea ce privește înconjurarea ionului metalic, poate fi înțeleasă dacă se ține seama de comportarea generală a elementelor respective.

Pentru beriliu și paladiu numărul de coordinație patru cu un aranjament tetraedric (hibridizare sp^3), respectiv plan-pătrat (hibridizare dsp^2) reprezintă o caracteristică generală a acestor elemente. Este suficient să se menționeze în acest sens că beriliul realizează o înconjurare tetraedrică în toate combinațiile sale, iar pe de altă parte că toate combinațiile complexe ale paladiului (II) cu număr de coordinație patru, se caracterizează printr-o structură plan-pătrată. Pentru cupru(II) însă pe lîngă o înconjurare plan-pătrată, este caracteristică și o înconjurare octaedrică. Particularitățile structurilor menționate mai sus (dirijarea legăturilor) pot fi interpretate ca o dovadă a caracterului lor covalent.

Un ultim tip structural întîlnit la dihalogenuri este acela reprezentat de structura $PbCl_2$, respectiv $SrBr_2$, foarte înrudite între ele.

Halogenurile care adoptă o structură de tip $PbCl_2$ (anume BaX_2, $X = Cl, Br, I$; PbX_2, $X = Cl, Br$; EuX_2, $X = Cl, Br$; SmX_2, $X = Cl, Br$) conțin cationi M^{2+} mai voluminoși, ceea ce justifică în parte numărul de coordinație relativ mare (9) pentru ionul metalic realizat în aceste rețele. În structura de tip $PbCl_2$ fiecare ion Pb^{2+} este înconjurat de nouă ioni Cl^-, dintre care șase sînt situați în vîrfurile unei prisme trigonale, iar ceilalți trei pe fețele prismei, ușor deplasați față de centrele acestora.

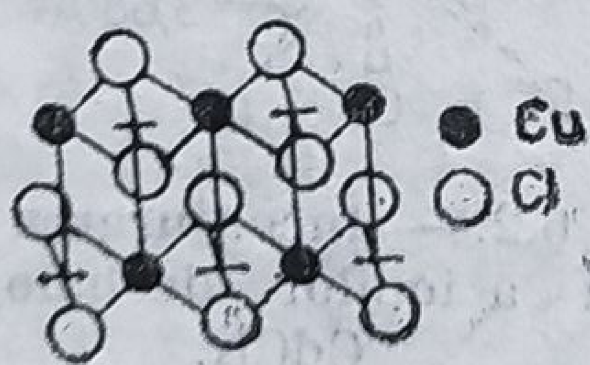


Figura 6.5. — Rețeaua cristalină a clorurii de cupru (II) anhidre.

Spre deosebire de dihalogenurile cu structuri stratificate, dihalogenurile care prezintă structuri de tip $PbCl_2$ se caracterizează printr-un caracter pronunțat ionic.

Halogenuri de tip MX_3. Halogenurile cu această stoichiometrie se caracterizează de asemenea printr-o varietate relativ mare de tipuri structurale. În cele ce urmează se va încerca prezentarea unor tendințe generale, dintre care cele mai importante ar fi acelea referitoare la faptul că trifluorurile cristalizează în rețele tridimensionale ionice în timp ce celelalte trihalogenuri (tricloruri, tribromuri, triioduri) prezintă rețele stratificate.

La rîndul lor, rețelele cristaline pe care le adoptă trifluorurile se pot deosebi între ele prin coordinația pe care ionul metalic o realizează.

Un număr mare de trifluoruri se caracterizează prin structuri în care ionul metalic realizează o coordinație octaedrică, ocupînd o treime din golurile octaedrice, într-un aranjament compact, cubic sau hexagonal, al ionilor F^-. Un prototip pentru aceste trifluoruri este structura realizată în oxidul ReO_3, și care se reîntîlnește în MoF_3, TaF_3, NbF_3, ScF_3 etc.

Altă serie de trifluoruri în care ionul metalic realizează aceeași coordinație cristalizează într-o rețea hexagonal compactă (de exemplu RhF_3, IrF_3, RuF_3).

Trifluorurile TiF_3, VF_3, CrF_3, FeF_3, MnF_3, CoF_3 adoptă o structură în care împachetarea ionilor F^- are un caracter intermediar între cea cubică compactă și hexagonal compactă. Spre deosebire de celelalte trifluoruri, MnF_3 se caracterizează printr-o distorsiune unică. În rețeaua cristalină a acestei fluoruri se observă un aranjament mult mai puțin simetric al celor șase ioni F^- în jurul ionului metalic.

Trifluorura de aluminiu prezintă, de asemenea, o distorsiune de la simetria regulată în sensul că trei ioni F^- sînt la o distanță de 0,17 nm, iar ceilalți trei la 0,189 nm.

Alte trifluoruri adoptă structuri diferite de cele menționate mai sus, care se caracterizează prin faptul că numărul de coordinație al ionului metalic este mai mare decît șase. Prototipurile structurale pentru aceste trifluoruri sînt structurile adoptate de LaF_3, respectiv YF_3.

În rețeaua cristalină a trifluorurii de lantan fiecare ion La^{3+} este înconjurat într-o primă vecinătate de cinci ioni F^- echidistanți situați în vîrfurile unei bipiramide trigonale. A doua vecinătate este alcătuită din șase ioni F^- într-o înconjurare de prismă trigonală, situați la o distanță numai ușor mai mare decît primii. Această structură se întîlnește într-o serie de trifluoruri ale lantanoidelor și actinoidelor.

O serie de trihalogenuri — tricloruri, tribromuri, triioduri — prezintă o structură stratificată de tip $CrCl_3$, respectiv BiI_3, pentru care este caracteristică coordinarea octaedrică a ionului metalic ca și structuri de tipul $PuBr_3$, în care ionul metalic are numărul de coordinație opt, respectiv UCl_3, în care ionul metalic realizează numărul de coordinație nouă. Această ultimă structură cristalină este foarte asemănătoare cu aceea a $PbCl_2$, în care ionul metalic are de asemenea numărul de coordinație nouă. Ultimele două tipuri de structuri se întîlnesc într-o serie de trihalogenuri ale lantanoidelor și actinoidelor.

Structura de tip $CrCl_3$ (fig. 6.6), foarte asemănătoare cu aceea a $CdCl_2$, se întîlnește în trihalogenurile : $InCl_3$, $TlCl_3$, $AlCl_3$, iar rețeaua de tip BiI_3 în halogenurile : $FeCl_3$, $FeBr_3$, $CrBr_3$, $ScCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3.

Un număr relativ redus de trihalogenuri formează rețele moleculare alcătuite din unități dimere M_2X_6. O astfel de structură se întîlnește la $AlBr_3$, AlI_3, $AuCl_3$ etc.

Pentru halogenurile în care metalul prezintă o stare de oxidare superioară (în general mai mare decît trei), cu stoichiometrii de tipurile MX_4, MX_5, MX_6, MX_7, *halogenuri moleculare*, importanță din punct de vedere structural prezintă mai curînd structura lor moleculară internă decît structura cristalină, adică modul în care aceste molecule sînt dispuse în rețea.

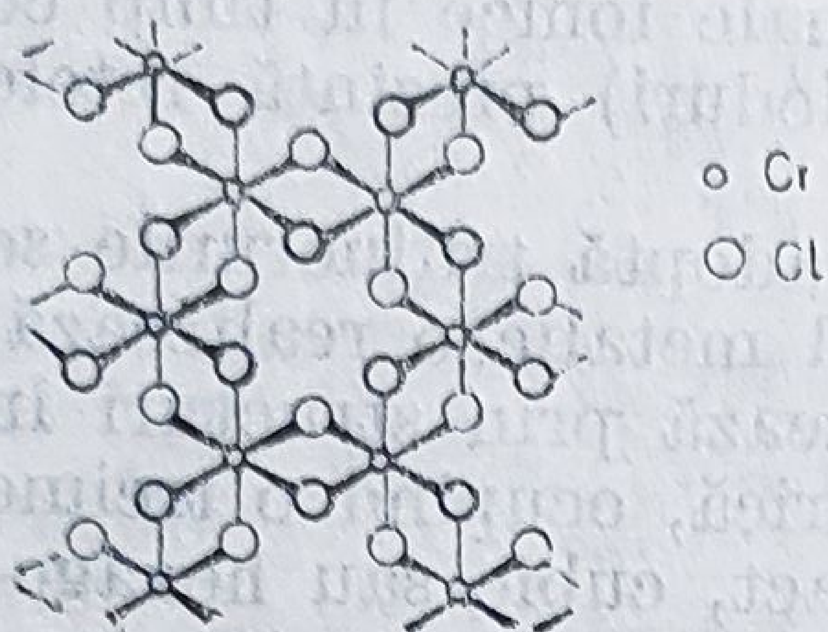


Figura 6.6. — Rețeaua stratificată a clorurii de crom (III).

Datorită acestui fapt, în cele ce urmează vor fi discutate cîteva particularități ale structurii moleculare a unora dintre aceste halogenuri.

Cele mai simple halogenuri moleculare corespund formulei generale MX_3 și se referă la o serie de tricloruri, tribromuri, triioduri (de exemplu AlX_3, $AuCl_3$ etc.). Particularitățile structurii moleculare a acestor halogenuri au fost menționate mai sus.

Tetrahalogenurile prezintă de asemenea o structură moleculară. De exemplu, o astfel de structură se întîlnește la tetrahalogenurile elementelor titan, zirconiu și hafniu cu excepția tetrafluorurilor. Acestea din urmă se caracterizează printr-o structură polimeră, în care metalul realizează numărul de coordinație șase TiF_4 (alcătuită din lanțurile de octaedre TiF_6) respectiv opt (ZrF_4, HfF_4, în care unitatea structurală este MF_8, antiprismă pătrată).

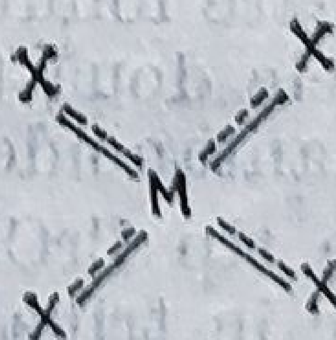
Diferența observată în natura rețelelor cristaline realizate de tetrafluorurile acestor elemente față de celelalte tetrahalogenuri ar putea fi atribuită unei stabilități mai mari a moleculelor MX_4, cînd X este Cl, Br, respectiv I.

Stabilitatea mai mare a acestor specii moleculare este determinată de o interacție de tip π, care are loc între orbitalii vacanți ai metalului și perechile de electroni neparticipante ale halogenilor (fig. 6.7). O astfel de interacție este de natură să reducă sarcina efectivă la ionul metalic, care în cazul $TiCl_4$ ($\delta_{Ti} = 0{,}25$) este mai mică decît aceea a carbonului în CCl_4 ($\delta_C = 0{,}3$). Această interacție afectează fără îndoială și distanțele internucleare de echilibru M—X.

Determinările de difracție de electroni și determinările röntgenografice efectuate asupra unor halogenuri pe care le formează elementele din grupele V B (V, Nb, Ta), VI B (Mo, W) au condus la cîteva concluzii deosebit de interesante privind particularitățile lor structurale și anume:

— unele tetrahalogenuri ale acestor elemente, în special cloruri, bromuri și ioduri, se caracterizează printr-o comportare diamagnetică atribuită unor interacții directe M—M (de exemplu NbX_4, X = Cl, Br, I; TaX_4, X = Cl, Br; $MoCl_4$, WX_4, X = Cl, Br);

Figura 6.7. — Legăturile M—X în tetrahalogenurile MX_4.



— pentafluorura de vanadiu este alcătuită în stare de vapori din specii monomere, în timp ce în stare lichidă este puternic polimerizată, foarte probabil prin intermediul punților de fluor;

— pentafluorurile elementelor niobiu, tantal, molibden și wolfram sînt alcătuite în stare de vapori din specii tetramere $(MF_5)_4$. În figura 6.8 este reprezentată structura tetramerului $(NbF_5)_4$ în care, fluorul funcționează ca punte iar metalul se găsește într-o înconjurare octaedrică, mai mult sau mai puțin distorsionată; aceeași specie tetrameră se menține și în fază solidă;

— pentaclorurile elementelor niobiu, tantal, molibden, wolfram și reniu, monomere în stare de vapori și cu o structură de bipiramidă trigonală, se caracterizează prin faptul că în stare solidă și în soluție de solvenți organici apar sub forma unor specii dimere M_2Cl_{10}. În figura 6.9 este reprezentată structura dimerului Nb_2Cl_{10}, care constă din două octaedre $NbCl_6$ unite printr-o muchie și care conține trei tipuri de atomi de clor.

Alte cazuri interesante de structuri moleculare observate la halogenurile unor metale tranziționale, de data aceasta în stări de oxidare inferioare, care merită să fie menționate, sînt acelea ale halogenurilor ReX_3 (X = Cl, Br, respectiv MX_2 (M = Mo, W).

Prin particularitățile structurii lor moleculare, primele halogenuri, care în realitate sînt trimeri, și dihalogenurile, care sînt hexameri, se încadrează în categoria compușilor „cluster".

Un aspect asupra căruia se impun cîteva precizări este acela referitor la modificările care apar în natura unității structurale a halogenurilor moleculare la trecere din starea solidă în stare lichidă sau de vapori.

Pentru majoritatea halogenurilor moleculare este caracteristic faptul că aceeași unitate — molecula — apare atît în stare solidă cît și în starea de vapori a compusului respectiv, de exemplu hexahalogenurile MF_6, unde M poate fi Mo, W, U, Np, Pu, Os, Ir și WCl_6, cu structură octaedrică.

În alte cazuri însă, vaporizarea unei halogenuri determină ruperea unor legături existente în starea solidă și în consecință conduce la formarea unor grupări finite de atomi, care în rețeaua cristalină nu apar ca unități discrete.

Astfel, după cum s-a menționat, clorura de cupru (I) prezintă o structură de tip blendă. Cu toate acestea determinările de densități de vapori, efectuate la circa 850°C, pun în evidență existența unei specii trimere $(CuCl)_3$ cu structură ciclică, ca specie predominantă. Determinările efectuate la temperaturi mai ridicate corespund formulei monomere, CuCl.

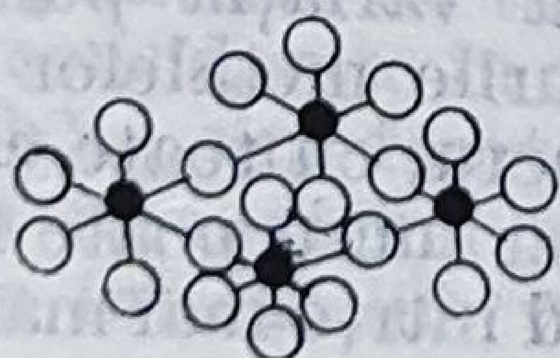


Figura 6.8. — Structura tetramerului $(NbF_5)_4$.

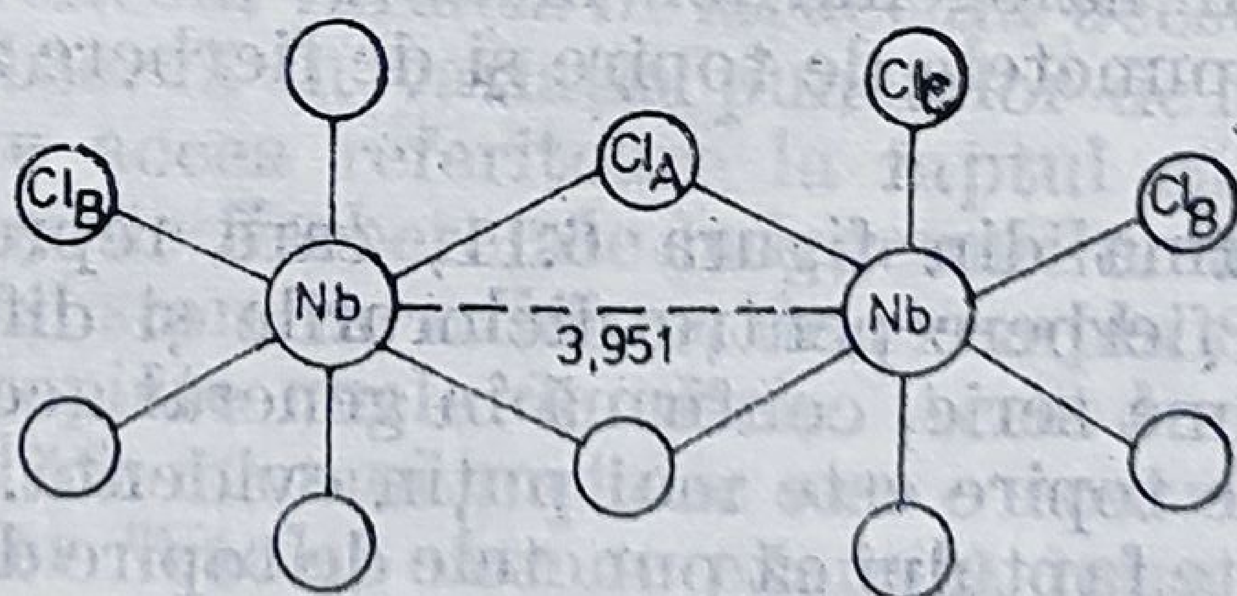


Figura 6.9. — Structura dimerului Nb_2Cl_{10}.

De asemenea, după cum s-a menționat, diclorura de beriliu prezintă o rețea cristalină alcătuită din lanțuri infinite în care beriliul este tetracoordinat. În stare de vapori aceasta constă din monomeri cu structură liniară Cl—Be—Cl.

Studiile efectuate asupra $AlCl_3$ în stare topită și de vapori au condus la concluzia că aceasta constă din molecule Al_2Cl_6. Rezultă astfel că prin topire, respectiv sublimare, straturile existente în rețeaua cristalină a clorurii de aluminiu se scindează în specii dimere, prin ruperea unor

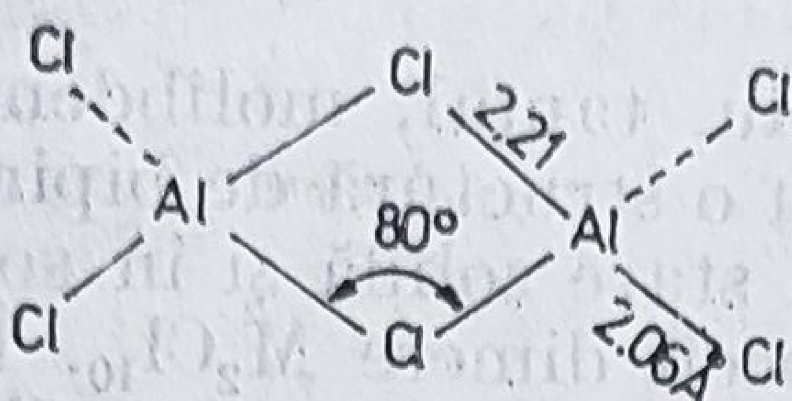


Figura 6.10. — Structura Al_2Cl_6.

legături Al—Cl. La temperaturi sub 400°C determinările de difracție a electronilor efectuate au stabilit că specia Al_2Cl_6 are o structură de tipul celei reprezentate în figura 6.10, în care fiecare atom de aluminiu este înconjurat tetraedric de patru atomi de clor. Această modificare este însoțită de trecerea aluminiului de la coordinare octaedrică (în rețeaua cristalină), la coordinare tetraedrică (în specia Al_2Cl_6).

O comportare asemănătoare se întîlnește și la triclorura de fier, care prezintă o structură stratificată asemănătoare cu aceea a $AlCl_3$, în timp ce în stare de vapori există sub formă de specii dimere.

6.3. PROPRIETĂȚI GENERALE

6.3.1. PUNCTE DE TOPIRE ȘI DE FIERBERE

Dintr-o examinare nu foarte detaliată a valorilor obținute pentru punctele de topire și de fierbere ale halogenurilor metalice se desprind următoarele tendințe cu caracter general:

— halogenurile care prezintă structuri ionice se caracterizează prin puncte de topire și de firbere ridicate:

— halogenurile cu structuri moleculare au puncte de topire și de fierbere scăzute.

Această diferență poate fi atribuită naturii diferite a forțelor care determină coeziunea rețelei cristaline pentru cele două tipuri de structuri (atracții electrostatice, respectiv forțe van der Waals).

Pe baza acestor tendințe generale, corelate cu variația observată în caracterul halogenurilor metalice de-a lungul unei perioade, este de așteptat ca punctele de topire și de fierbere ale acestora să scadă în general cu *Z*.

Diagrama din figura 6.11, care reprezintă variația punctelor de topire și de fierbere pentru diclorurile și difluorurile metalelor tranziționale din prima serie, confirmă în general acest lucru, cu toate că variația punctelor de topire este mai puțin evidentă. Acest lucru poate fi atribuit în mare parte faptului că punctele de topire depind într-o mai mare măsură de natura rețelei cristaline.

O altă tendință generală care se constată este aceea referitoare la faptul că pentru halogenurile ionice ale unui metal dat, punctele de topire și de fierbere scad de la fluorură la iodură, în timp ce pentru halogenurile cu structură moleculară variația este inversă, iodura caracterizîndu-se prin punctul de topire și de fierbere cel mai ridicat, iar fluorura cel mai scăzut. Factorul care determină variația menționată este în primul caz

energia de rețea, a cărei valoare scade de la fluorură la iodură ca o consecință a creșterii razei ionice F< Cl< Br< I. În cel de-al doilea caz, determinantă pentru variația observată este deformabilitatea halogenilor, care crește în același sens (F <Cl <Br <I), ceea ce determină o creștere a forțelor de atracție între molecule, consecință a efectului de dispersie.

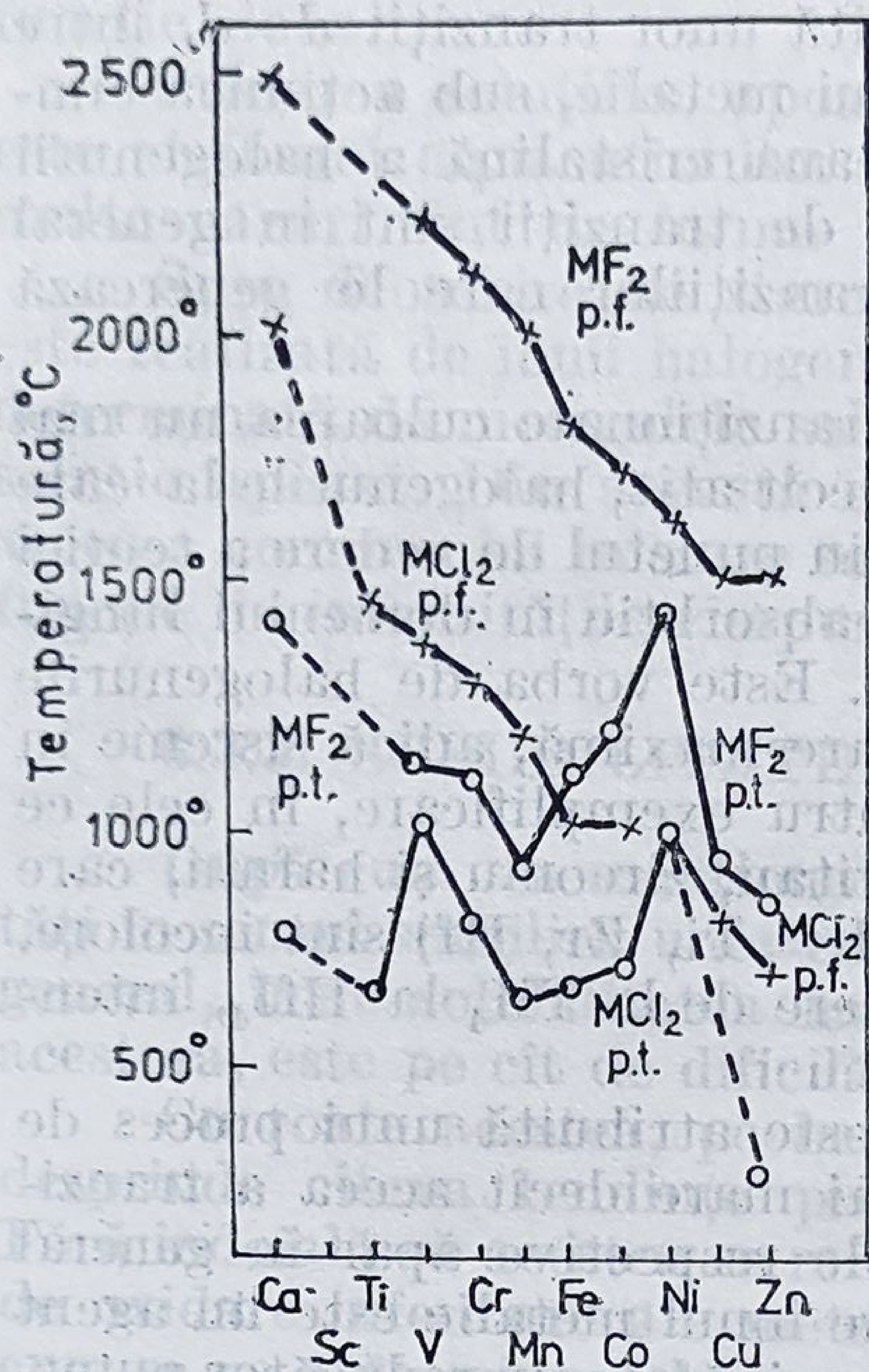


Figura 6.11. — Variația punctelor de topire și de fierbere ale diclorurilor și difluorurilor metalelor 3*d*.

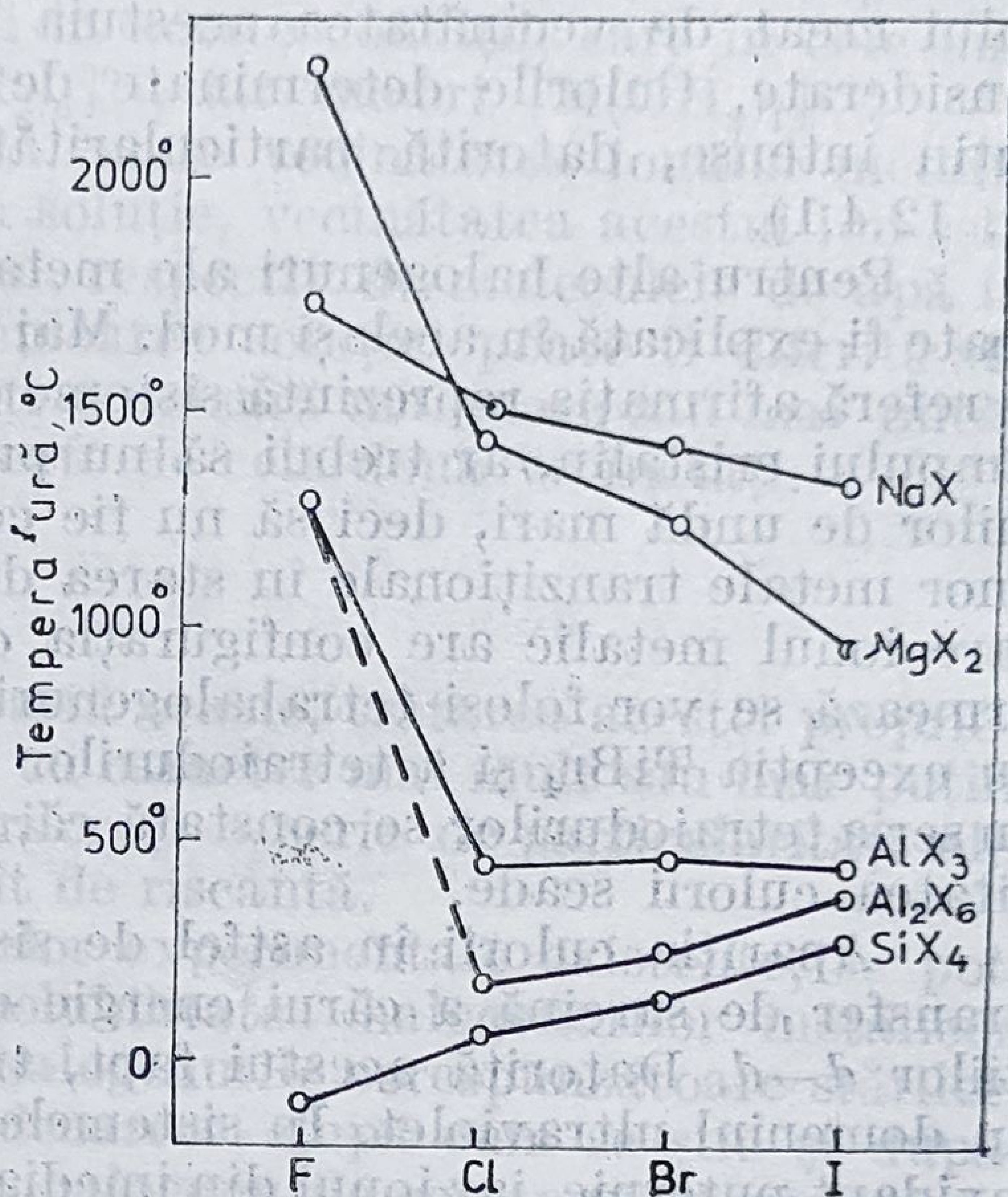


Figura 6.12. — Variația punctelor de topire și de fierbere pentru compușii : NaX, MgX_2, AlX_3 și SiX_4, funcție de natura halogenului.

Un caz interesant de variație a punctelor de topire și de fierbere este acela observat pentru halogenurile elementelor ca aluminiu, zinc, titan, staniu, ai căror oxizi au caracter amfoter. După cum indică și diagrama din figura 6.12, fluorura de aluminiu prezintă cel mai ridicat punct de fierbere, după care are loc o scădere bruscă la clorură urmată de o creștere lentă la iodură. Variația observată în punctele de fierbere ale halogenurilor de aluminiu reflectă variația în structura acestora.

Altă tendință care se observă în variația punctelor de topire și de fierbere ale halogenurilor este aceea referitoare la faptul că, exceptînd fluorurile, punctele de topire și de fierbere ale halogenurilor unei serii de elemente, considerate în aceeași stare de oxidare, de exemplu SiX_4, GeX_4, SnX_4 și PbX_4, sînt foarte apropiate unele de altele. Acest lucru poate fi interpretat ca indicînd faptul că atomul metalic are o contribuție neînsemnată în interacțiile van der Waals, care se exercită între moleculele respective.

6.3.2. CULOAREA

Pornind de la ideea că marea majoritate a halogenurilor metalice reprezintă combinații între componente incolore (X^- respectiv M^{n+}) ar fi de așteptat ca acestea să fie de asemenea incolore, previziune confir-

mată de halogenurile metalelor de tip *s* și *p*. Cu toate acestea, cea mai mare parte a halogenurilor metalelor tranziționale sînt colorate mai mult sau mai puțin intens, ceea ce indică faptul că apariția culorii trebuie asociată cu formarea combinației.

Culoarea, pe care majoritatea halogenurilor formate de metalele tranziționale o prezintă în stare solidă, poate fi interpretată în limitele teoriei cîmpului cristalin (TCC), fiind atribuită unor tranziții *d—d*, între nivelele rezultate din configurația d^n a ionului metalic, sub acțiunea cîmpului creat de vecinătatea acestuia în rețeaua cristalină a halogenurii considerate. Culorile determinate de astfel de tranziții sînt în general puțin intense, datorită particularităților tranzițiilor care le generează (v. 12.4.1).

Pentru alte halogenuri ale metalelor tranziționale culoarea nu mai poate fi explicată în același mod. Mai mult decît atît, halogenurile la care se referă afirmația reprezintă sisteme care, din punctul de vedere a teoriei cîmpului cristalin, ar trebui să nu prezinte absorbție în domeniul lungimilor de undă mari, deci să nu fie colorate. Este vorba de halogenurile unor metale tranziționale în starea de oxidare maximă, adică sisteme în care ionul metalic are configurația d^0. Pentru exemplificare, în cele ce urmează se vor folosi tetrahalogenurile de titan, zirconiu și hafniu, care cu excepția $TiBr_4$ și a tetraiodurilor MI_4 (M = Ti, Zr, Hf) sînt incolore. În seria tetraiodurilor se constată că, în trecere de la TiI_4 la HfI_4, intensitatea culorii scade.

Apariția culorii în astfel de sisteme este atribuită unui proces de transfer de sarcină a cărui energie este mai mare decît aceea a tranzițiilor *d—d*. Datorită acestui fapt, tranzițiile respective apar în general în domeniul ultraviolet. În sistemele în care ionul metalic este un agent oxidant puternic, iar ionul din imediata lui vecinătate un reducător puternic, energia tranzițiilor cu transfer de sarcină scade, absorbția atribuită acestora deplasîndu-se din domeniul ultraviolet în domeniul vizibil, ceea ce determină apariția culorii. În sensul celor menționate mai sus culorile observate la unele tetrahalogenuri ale elementelor considerate pot fi explicate dacă se ține seama de faptul că:

— stabilitatea stării de oxidare superioare (IV) crește de la titan la hafniu;

— dintre ionii halogenură, ionul I^- se caracterizează prin cel mai puternic caracter reducător.

O altă serie de halogenuri, a căror culoare nu poate fi interpretată în limitele teoriei cîmpului cristalin, sînt acelea formate de elementele cupru, argint, aur, de stoichiometrie MX.

Speciile ionice pe care aceste elemente le formează, M^+, se caracterizează printr-o configurație d^{10} și în consecință nu ar trebui să prezinte absorbție în domeniul lungimilor de undă mari (tranziții *d—d*), și deci combinațiile respective ar trebui să fie incolore. Cu toate acestea, halogenurile de argint(I), cu excepția fluorurii și clorurii și halogenurile de aur(I), sînt colorate în nuanțe de galben.

În ceea ce privește variația acestei proprietăți se constată că, pentru un halogen dat, culoarea se intensifică în ordinea: Cu(I) < Ag(I) < Au(I), iar pentru un metal dat în ordinea: AgF < AgCl < AgBr < AgI, ceea ce înseamnă o deplasare a absorbției spre lungimi de undă mai mari.

Pe baza celor de mai sus se ajunge la concluzia că dintre halogenurile indicate, cea mai intens colorată este de așteptat să fie AuI.

Variaţia observată în culoarea acestor halogenuri se poate interpreta în acelaşi mod ca şi în cazul tetrahalogenurilor considerate mai sus, anume pe baza caracterului oxidant al speciilor M^+, respectiv reducător al ionilor X^-. Cu toate acestea, speciile ionice considerate nu sînt total comparabile, ceea ce explică faptul că în cele două serii de halogenuri considerate, MX_4 respectiv MX, intensitatea culorii variază diferit în grupă funcţie de n.

Culoarea soluţiilor apoase ale halogenurilor metalelor tranziţionale este atribuită aquacationilor formaţi în aceste condiţii, care în cele mai multe cazuri sînt de forma $[M(OH_2)_6]^{n+}$, iar uneori $[M(OH_2)_4]^{2+}$.

Spre deosebire de starea solidă, unde vecinătatea ionului metalic este realizată de ionii halogenură, în soluţie, vecinătatea acestui ion este determinată de moleculele solventului, respectiv de moleculele de apă în soluţie apoasă. Din această cauză culoarea soluţiei poate fi diferită de aceea a compusului în stare solidă într-o măsură mai mare sau mai mică, funcţie de intensităţile cîmpurilor create de cele două vecinătăţi.

6.3.3. SOLUBILITATEA

După cum s-a menţionat şi cu altă ocazie, tratarea acestei proprietăţi în sensul stabilirii unor corelaţii, cu caracter mai mult sau mai puţin general, între solubilitatea halogenurilor şi o serie de particularităţi ale acestora, este pe cît de dificilă pe atît de riscantă.

Cu toate acestea, pe baza datelor experimentale existente, se pot desprinde cîteva tendinţe privind solubilitatea halogenurilor metalice. Fără îndoială că acestea se referă la halogenurile corespunzătoare stărilor de oxidare inferioare ale metalelor, deoarece, după cum se ştie şi după cum se va arăta şi în cele ce urmează, halogenurile corespunzătoare stărilor de oxidare superioare sînt instabile faţă de apă.

Pentru halogenurile metalelor de tip s, respectiv p se constată următoarele tendinţe :

— cu excepţia BeF_2, fluorurile acestor elemente se caracterizează printr-o solubilitate mai redusă decît celelalte halogenuri ;

— solubilitatea fluorurilor creşte în grupă cu n ;

— solubilitatea celorlalte halogenuri scade în general în acelaşi sens ;

— pentru un element dat, solubilitatea halogenurilor creşte în general de la clorură la iodură.

Aceste tendinţe, s-ar putea explica în modul următor : comportarea diferită a fluorurilor poate fi atribuită dimensiunilor neobişnuit de mici ale ionului F^- în comparaţie cu ionii pozitivi relativ voluminoşi, care realizează în reţea contacte unul cu altul, fără a realiza în acelaşi timp contact şi cu ionii fluorură. Datorită acestui fapt energiile de reţea ale fluorurilor scad neobişnuit de repede cu n. Pe de altă parte, datorită faptului că energiile de hidratare ale ionilor pozitivi, pe care îi formează aceste elemente, descresc cu n, într-o măsură mult mai mare decît energiile de reţea ale halogenurilor respective, cu excepţia fluorurilor, solubilitatea acestora scade cu n.

Solubilitatea halogenurilor metalelor tranziţionale variază în limite relativ mari, fără să prezinte o anumită regularitate. Singura constatare cu caracter mai general, care se poate face din acest punct de vedere este aceea referitoare la faptul că dintre halogenurile acestor elemente,

iodurile se caracterizează prin solubilitatea cea mai scăzută. Această comportare ar putea fi corelată cu polarizabilitatea mare a ionului I^- şi cu acţiunea polarizantă a ionului metalic.

Dintre halogenurile greu solubile ale metalelor tranziţionale pot fi menţionate cele de forma MX (M = Cu, Ag, Au, Tl), respectiv MX_2 (M = Os, Ir, Pt, Pb), unde X poate fi clor, brom sau iod.

Halogenurile corespunzătoare stărilor de oxidare superioare ale metalelor se caracterizează prin solubilitate în solvenţi organici. În general, solubilitatea în astfel de solvenţi creşte cu starea de oxidare a metalului şi pentru acelaşi metal de la fluorură la iodură. De exemplu, $BiCl_3$ se dizolvă în alcool şi acetonă, $BiBr_3$ este solubilă şi în eter pe lîngă solvenţii menţionaţi, iar BiI_3 şi în benzen, toluen sau xilen.

Pe baza capacităţii cu totul deosebite a metalelor tranziţionale de a forma o varietate foarte mare de combinaţii complexe, dintre care unele caracterizate printr-o stabilitate remarcabilă, se ajunge la posibilitatea „solubilizării" halogenurilor greu solubile în prezenţa unui ligand adecvat. Pe formarea unor astfel de combinaţii se bazează aducerea în soluţie a halogenurilor de argint(I), respectiv de cupru(I), greu solubile în apă. Posibilităţile procesului de complexare, din acest punct de vedere, sînt ilustrate de reacţiile prezentate în continuare :



$$CuX + 2\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]X$$



$$AgX + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]X$$



$$AgCl + 2\,KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$



$$AgCl + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

Tendinţa metalelor tranziţionale de a forma combinaţii complexe este atît de mare încît în unele cazuri se formează astfel de combinaţii chiar în soluţiile concentrate ale unor săruri, în absenţa liganzilor, fenomen cunoscut sub denumirea de autocomplexare. Un astfel de proces a fost observat pentru soluţiile concentrate ale $CuCl_2$, respectiv $CdCl_2$:



$$2MX_2 \rightarrow M^{2+} + [MX_4]^{2-}; \quad M = Cu,\ Cd$$

Prin formarea unor astfel de „autocomplecşi" se explică variaţia culorii unei soluţii de diclorură de cupru, funcţie de concentraţie. Astfel, soluţia apoasă foarte diluată a acestei halogenuri este colorată în albastru, culoare atribuită tetraaquacationului $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, în soluţie foarte concentrată însă, culoarea se intensifică mult (brună) datorită formării ionilor complecşi $[CuCl_3]^-$, respectiv $[CuCl_4]^{2-}$.

6.3.4. HIDROLIZA

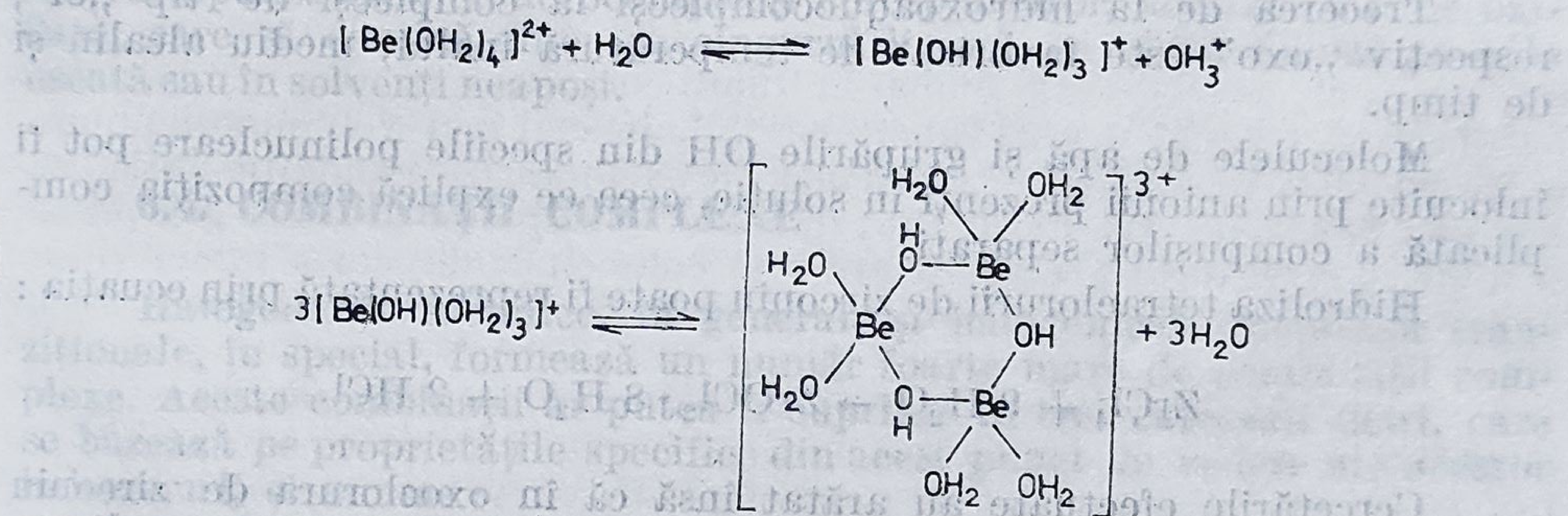
Un număr relativ mare de halogenuri metalice se caracterizează prin proprietatea de a hidroliza într-o măsură mai mare sau mai mică în soluţie apoasă. În această categorie sînt cuprinse în general halogenurile metalelor în stări de oxidare superioare lui trei, fără ca aceasta să excludă posibilitatea unor halogenuri de forma MX_3 şi izolat a unora de

forma MX_2, de a suferi un astfel de proces. Cele menționate mai sus își găsesc justificare în faptul că hidroliza unei halogenuri este cu atît mai completă cu cît starea de oxidare a metalului este mai mare și raza lui mai mică.

Reacțiile de hidroliză se reprezintă, în general, prin ecuații chimice foarte simple, prin care se indică compusul care suferă hidroliza și produsul reacției de hidroliză. Cu toate acestea, reacțiile respective sînt extrem de complexe, au loc în mai multe etape, iar mecanismul lor exact este cunoscut în foarte puține cazuri, ca o consecință a faptului că în soluție pot fi prezente mai multe specii, într-un echilibru mai mult sau mai puțin labil.

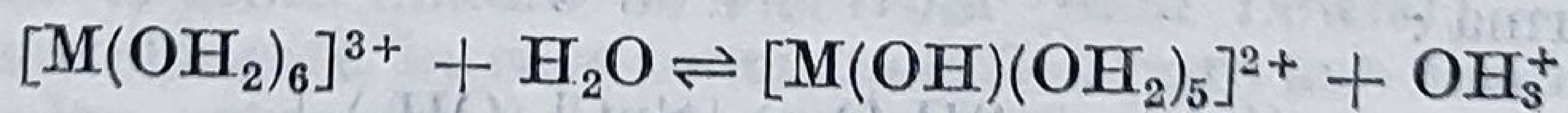
În cele ce urmează vor fi ilustrate cîteva reacții de hidroliză, cu mecanismele lor probabile, acolo unde acestea sînt cunoscute.

Dintre dihalogenuri un proces de hidroliză s-a pus în evidență la halogenurile de beriliu. De exemplu mecanismul acestui proces de hidroliză poate varia funcție de concentrația soluției și de natura anionului. Un mecanism posibil este acela în care aquocationul $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, specia sub forma căreia beriliul(II) se găsește în soluție apoasă, trece într-o primă etapă într-un hidroxoaquacomplex, urmată apoi de formarea unor complecși polinucleari, după cum indică și ecuațiile următoare :



Dintre halogenurile de forma MX_3, un proces de hidroliză accentuat s-a pus în evidență la trihalogenurile de crom, aluminiu, și fier, cu excepția trifluorurilor. Trihalogenurile de scandiu, itriu, lantan și lantanoide nu sînt hidrolizate decît într-o măsură foarte redusă.

Prima etapă în hidroliza acestor halogenuri poate fi considerată formarea hidroxopentaaquocomplexului conform reacției :



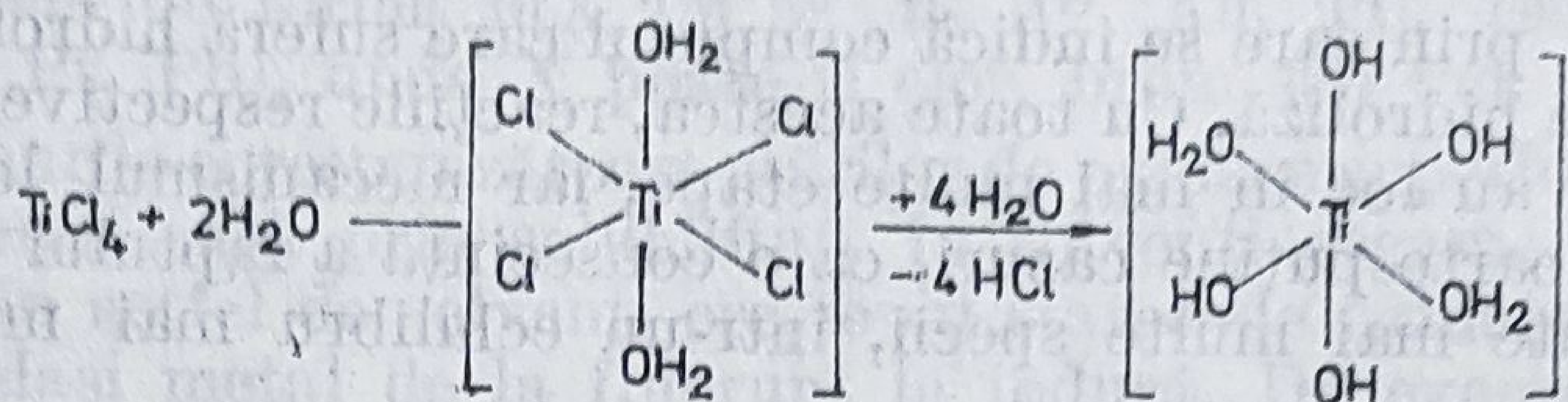
$$[M(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)(OH_2)_5]^{2+} + OH_3^+$$

Acești ioni complecși suferă apoi o polimerizare cu formarea ca intermediari a unor specii polinucleare, a căror compoziție exactă depinde de temperatură, pH-ul soluției, concentrație, natura anionului. Implicarea unui număr așa de mare de factori explică dificultățile legate de stabilirea exactă a mecanismului acestor reacții.

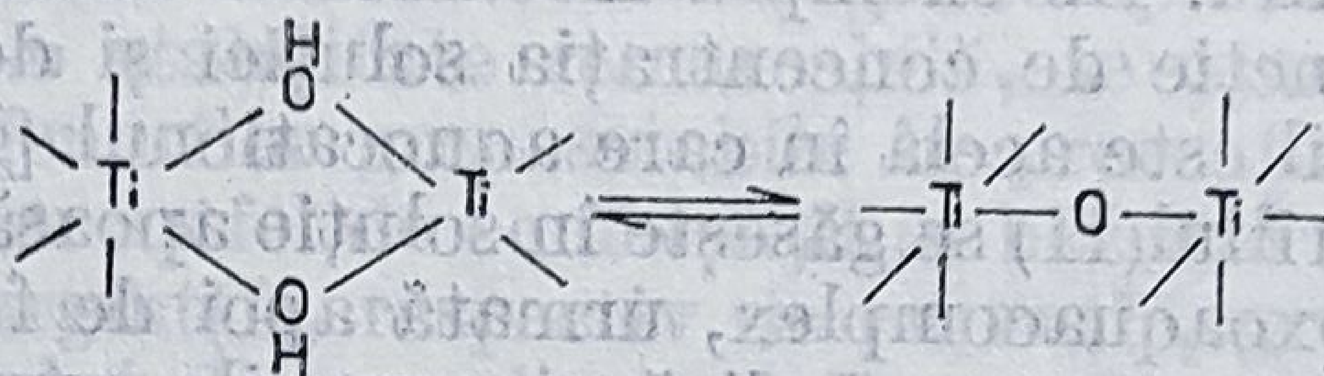
Pentru tetrahalogenuri proprietatea de a hidroliza este mult mai generală decît pentru halogenurile inferioare. Această comportare este o consecință a faptului că, datorită sarcinii lor relativ mari și a volumului mic, ionii M^{4+} hidratați nu sînt stabili în soluție. Din această cauză compușii solubili ai acestor elemente sînt puternic hidrolizați. Mecanismul

hidrolizei acestor halogenuri este extrem de complex după cum rezultă și din schema indicată pentru hidroliza tetraclorurii de titan și de zirconiu.

Prima treaptă în hidroliza tetraclorurii de titan poate fi reprezentată prin reacțiile :



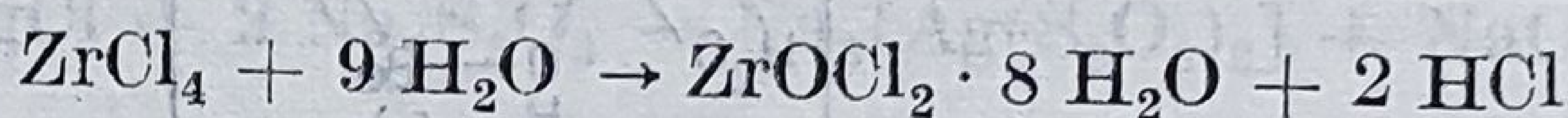
urmată de formarea unor complecși polinucleari cu punți OH, respectiv a unor oxocomplecși și în final de formarea oxidului hidratat $TiO_2 \cdot nH_2O$.



Trecerea de la hidroxoaquocomplecși la complecși de tip „ol”, respectiv „oxo” este favorizată de temperatură înaltă, mediu alcalin și de timp.

Moleculele de apă și grupările OH din speciile polinucleare pot fi înlocuite prin anionii prezenți în soluție, ceea ce explică compoziția complicată a compușilor separați.

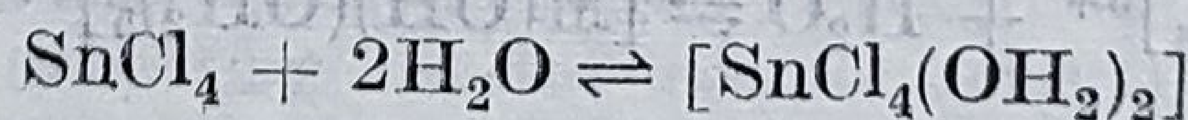
Hidroliza tetraclorurii de zirconiu poate fi reprezentată prin ecuația :



$$ZrCl_4 + 9\,H_2O \rightarrow ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O + 2\,HCl$$

Cercetările efectuate au arătat însă că în oxoclorura de zirconiu nu există un oxocation nici în soluție nici în stare solidă și că în realitate combinația $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ conține ionul complex $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, în care atomii de zirconiu sînt legați între ei prin intermediul a două punți OH și fiecare coordinează cîte patru molecule de apă, ceea ce conferă zirconiului numărul de coordinație opt.

O reacție de hidroliză similară se întîlnește și la tetrahalogenurile de staniu, respectiv plumb, a căror instabilitate față de apă se atribuie unor reacții de forma :



$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [SnCl_4(OH_2)_2]$$

urmată de hidroliza în trepte, pînă la formarea acidului hexadiroxostanic (IV):



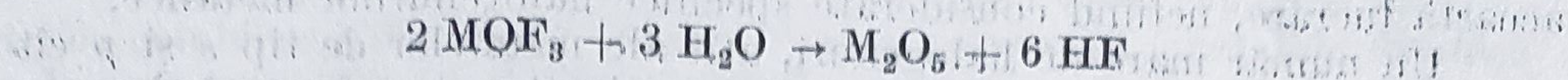
$$SnCl_4(OH)_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons H_2[SnOH)_6] + 4\,HCl$$

Halogenurile superioare ale metalelor tranziționale sînt de asemenea puternic hidrolizate. De exemplu, pentahalogenurile MX_5 (M = V, Nb, Ta) sînt hidrolizate pînă la oxizii respectivi hidratați :



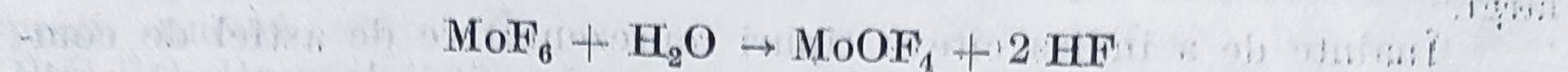
$$2\,MX_5 + 5\,H_2O \rightarrow M_2O_5 + 10\,HX$$

Oxohalogenurile acestor elemente sînt, de asemenea, uşor hidrolizate:



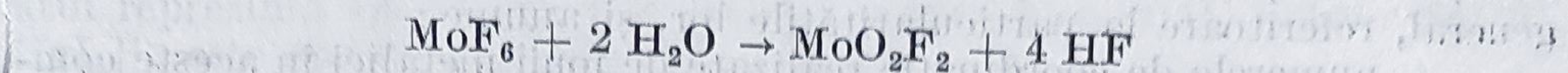
$$2\,MOF_3 + 3\,H_2O \rightarrow M_2O_5 + 6\,HF$$

În unele cazuri hidroliza fluorurilor superioare conduce la oxohalogenuri, de exemplu:



$$MoF_6 + H_2O \rightarrow MoOF_4 + 2\,HF$$

sau



$$MoF_6 + 2\,H_2O \rightarrow MoO_2F_2 + 4\,HF$$

Descompunerea hidrolitică observată la un număr relativ mare de halogenuri are o serie de implicaţii, dintre care merită să fie menţionate următoarele:

— hidroliza unor halogenuri poate constitui, în condiţii bine controlate, o metodă de obţinere a oxizilor respectivi (de exemplu TiO_2);

— din cauza tendinţei puternice de hidroliză, majoritatea halogenurilor superioare ale metalelor tranziţionale nu se pot obţine decît pe cale uscată;

— din aceeaşi cauză, combinaţiile complexe, pe care fluorurile superioare le formează în soluţie apoasă, provin întotdeauna de la oxofluorurile corespunzătoare. Fluorocomplecşi corespunzători acestor stări de oxidare, care să conţină fluor ca singurul ligand, se obţin numai pe cale uscată sau în solvenţi neapoşi.

6.4. COMBINAŢII COMPLEXE

Halogenurile metalice, în general, şi halogenurile metalelor tranziţionale, în special, formează un număr foarte mare de combinaţii complexe. Aceste combinaţii ar putea fi cuprinse în trei categorii mari, care se bazează pe proprietăţile specifice din acest punct de vedere ale acestor halogenuri, şi anume:

— halogeno-complecşi, a căror formare se bazează pe proprietatea halogenurilor metalice de a lega un exces de ioni halogenură faţă de compoziţia moleculei, proprietate, care cu foarte puţine excepţii (halogenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase) este caracteristică tuturor halogenurilor metalice;

— aducţi, a căror formare se bazează pe proprietatea unor halogenuri metalice, în general moleculare, de a funcţiona ca acizi Lewis faţă de o serie de sisteme donore de electroni (baze Lewis);

— cristalohidraţi, în care ionul metalic apare sub forma unui aquacation complex, proprietate comună marii majorităţi a halogenurilor metalice.

Cele trei specii de combinaţii, care se formează în procesele menţionate, pot fi cuprinse în categoria combinaţiilor complexe. Pentru metalele de tip *s* şi *p* aceste specii reprezintă practic cele mai importante, dacă nu singurele combinaţii complexe, pe care aceste elemente le pot forma; pentru metalele tranziţionale însă acestea reprezintă numai un aspect şi nu întotdeauna cel mai semnificativ al chimiei lor coordinative. Această afirmaţie trebuie înţeleasă în sensul că pentru metalele tranziţionale se cunoaşte un număr foarte mare de combinaţii complexe, în a căror sferă de coordinaţie pe lîngă o diversitate mare de liganzi se pot găsi şi ioni

halogenură. Aceste tipuri de combinaţii complexe nu vor fi prezentate în această lucrare, nefiind considerate specifice halogenurilor metalice.

Un număr mare de halogenuri, atît ale metalelor de tip s şi p cît şi ale metalelor tranziţionale, prezintă proprietatea de a forma halogeno-complecşi caracterizaţi printr-o stabilitate care variază în limite relativ largi.

Înainte de a indica cîteva tipuri reprezentative de astfel de combinaţii se impun cîteva precizări, cu caracter mai mult sau mai puţin general, referitoare la particularităţile lor, şi anume :

— numerele de coordinaţie realizate de ionii metalici în aceste combinaţii sînt în general numerele de coordinaţie caracteristice elementelor respective (şi anume doi pentru ionii M^+, patru pentru ionii M^{2+}, şase pentru M^{3+}) ; în stări de oxidare superioare unele metale (Zr, Ta) pot realiza şi numere de coordinaţie mai mari : $(ZrF_8)^{3-}$, $(TaF_7)^{2-}$, $(ZrF_7)^{2-}$, $(TaF_8)^{3-}$. Indicarea unui număr de coordinaţie caracteristic pentru un metal într-o stare de oxidare dată nu exclude posibilitatea existenţei unor specii complexe, caracterizate prin alte numere de coordinaţie. Semnificaţia numărului de coordinaţie caracteristic rezidă în faptul că specia complexă respectivă se caracterizează prin stabilitate maximă ; de exemplu, pentru cupru(I) se cunosc următoarele tipuri de halogeno-complecşi : $[CuX_2]^-$, $[CuX_3]^{2-}$, $[CuX_4]^{3-}$;

— unele metale, într-o stare de oxidare dată, realizează numărul de coordinare caracteristic numai în fluoro-complecşi, în timp ce în combinaţiile în care drept liganzi funcţionează halogenii mai voluminoşi numărul de coordinaţie realizat este mai mic. De exemplu, se cunoaşte $[AlF_6]^{3-}$, dar numai $[AlX_4]^-$ (X = Cl, Br) ; numărul exemplelor de acest gen poate fi mult mărit. Această comportare este consecinţa directă a interacţiilor sterice determinate de creşterea volumului ionic în seria $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$;

— privind comparativ preferinţele ionilor metalici de tip s şi p, respectiv d, faţă de ionii halogenură, preferinţe apreciate prin stabilităţile speciilor complexe formate, se constată că pentru metalele s şi p fluoro-complecşii reprezintă în general speciile cele mai stabile, în timp ce pentru metalele tranziţionale, în stări de oxidare inferioare(I, II şi III), speciile cele mai stabile sînt halogeno-complecşii, care conţin ca liganzi anionii halogenilor mai grei. Fără îndoială că aceasta nu exclude posibilitatea unor metale de a forma combinaţii complexe cu toţi halogenii.

Această diferenţă în comportare ar putea fi atribuită caracterului de clasă diferit al metalelor de tip s şi p, respectiv d.

Pentru metalele tranziţionale în stări de oxidare superioare (în general mai mari decît patru) sînt caracteristice fluoro-combinaţiile, aşa cum se observă şi în cazul halogenurilor simple. Acest lucru este o consecinţă a capacităţii fluorului de a stabiliza metalele în stări de oxidare superioare.

Dintre metalele care funcţionează în stare de oxidare unu, capacitatea de a forma halogeno-complecşi se întîlneşte la elementele cupru, argint, aur şi taliu. Tipurile principale de combinaţii complexe pe care le formează aceste elemente sînt, în ordinea descreşterii stabilităţii lor : $[MX_2]^- > [MX_3]^{2-} > [MX_4]^{3-}$. De menţionat faptul că pentru toate aceste elemente se cunosc combinaţii complexe cu majoritatea halogenilor.

Tipul general de halogeno-complecşi caracteristic metalelor în stare de oxidare doi este $[MX_4]^{2-}$ şi pentru majoritatea acestor elemente reprezintă singura specie complexă.

În ceea ce privește natura ligandului anionic se pot face următoarele precizări cu caracter general :

— pentru metalele tranziționale din prima serie, cele mai caracteristice combinații sînt cloro-, respectiv bromoderivații ; metalele din ultimele serii tranziționale formează astfel de combinații și cu halogenii mai grei, de exemplu $[PdX_4]^{2-}$, $[PtX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) ;

— pentru metalele de tip *s*, respectiv *p*, cele mai caracteristice specii, uneori singurele cunoscute, sînt fluoroderivații (de exemplu $[BeF_4]^{2-}$). De menționat faptul că în timp ce pentru beriliu fluoro-derivatul reprezintă specia cea mai stabilă, pentru mercur(II) iododerivatul $[HgI_4]^{2-}$ este specia cea mai caracteristică.

În același tip general se încadrează și halogeno-complecșii unor metale în stare de oxidare trei, anume $[MX_4]^-$ (unde M = Al, Ga, Au, Fe etc., iar X = Cl, Br, I).

Referitor la acest tip de combinații merită să fie menționat faptul că deși AuI_3 nu este stabilă (în condițiile în care ar fi de așteptat să se obțină triiodura, se formează monoiodura) se cunoaște și iodo-derivatul de forma $[AuI_4]^-$, de la care se cunoaște și acidul $H[AuI_4]$ caracterizat printr-o stabilitate deosebită.

Halogenocomplecșii caracteristici metalelor în stare de oxidare trei, respectiv patru, sînt de forma $[MX_6]^{3-}$ și $[MX_6]^{2-}$ în care M poate fi atît un element de tip *p* (de exemplu Al, Ga, In, Tl, respectiv Sn(IV) și Pb(IV)) cît și o varietate mare de metale tranziționale, în special din grupa metalelor platinice.

Pentru ionii metalici mai voluminoși există posibilitatea realizării unui număr de coordinație mai mare decît șase, în special în fluorocomplecși.

Halogenurile metalice cu structură moleculară, cum sînt AlX_3, cu excepția fluorurii, MX_4 (M = Ti, Zr, Hf) ca și halogenurile de forma MX_5, se caracterizează prin proprietatea de a funcționa ca acceptori de electroni față de o serie de molecule ca : NH_3, PCl_3, $POCl_3$ etc., cu formarea unor combinații cunoscute sub denumirea de *aducți*, a căror compoziție poate varia în limite relativ mari.

Un număr foarte mare de halogenuri metalice se separă din soluție sub formă de cristalohidrați. Foarte frecvent este de asemenea cazul în care pentru aceeași halogenură se cunosc mai mulți cristalohidrați (de exemplu $CaCl_2 \cdot nH_2O$, unde n poate fi 6, 4, 2 sau 1).

Într-o serie de cristalohidrați moleculele de apă au funcții diferite, ceea ce generează o izomerie de hidratare. În acest sens pot fi menționate halogenurile $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$, respectiv $TiCl_3 \cdot 6\,H_2O$, care pot exista în mai multe modificații. Astfel, din soluțiile apoase ale triclorurii de crom pot fi separați în condiții diferite trei izomeri de hidratare și anume : $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ de culoare violetă, $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ de culoare verde, $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O$ verde închis. O comportare asemănătoare se observă și la $TiCl_3 \cdot 6\,H_2O$.

Această posibilitate de izomerie indică o stabilitate relativ mare pentru aquocomplecșii respectivi.

O dovadă în sprijinul formulării cristalohidraților drept combinații complexe rezidă printre altele și din faptul că determinările RMN efectuate asupra $VCl_3 \cdot 6H_2O$ arată că specia complexă caracteristică acestui cristalohidrat nu este ionul complex $[V(OH_2)_6]^{3+}$ cum ar fi fost de așteptat, ci cloroaquacationul $[V(OH_2)_4Cl_2]^+$.

De asemenea, determinările structurale efectuate asupra cristalohidraţilor de forma $MCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (M = Fe, Co, Ni) conduc la concluzia că aceştia constau din unităţi octaedrice $[MCl_2(OH_2)_4]^+$.

6.5. METODE GENERALE DE OBŢINERE

Literatura semnalează un număr foarte mare de metode pentru obţinerea halogenurilor metalice. În cele ce urmează vor fi prezentate şi ilustrate cîteva dintre cele mai generale metode de obţinere a halogenurilor, cu încercarea acolo unde este posibil, a fundamentării metodei respective Discutarea metodelor generale nu exclude posibilitatea existenţei unor metode speciale pentru un număr destul de mare de halogenuri. Prezentarea va fi comparativă pentru toate metalele.

Cea mai simplă metodă generală de obţinere a halogenurilor este acţiunea halogenilor asupra metalelor în condiţii care variază atît funcţie de natura metalului cît şi a halogenului.

Datorită faptului că halogenurile unui număr foarte mare de metale pot fi obţinute pe această cale, se impun cîteva precizări referitoare la posibilităţile de aplicare ale acestei metode, şi anume :

— metalele de tip *s*, respectiv *p* (cu excepţia plumbului), formează în interacţia cu halogenii, la temperaturi mai mult sau mai puţin ridicate, halogenurile corespunzătoare stării lor de oxidare caracteristice ;

— pentru metalele tranziţionale, caracterizate printr-o multiplicitate de stări de oxidare, obţinerea prin această metodă a unei anumite halogenuri impune o serie de precauţii speciale, generate de următoarele particularităţi ale acestora : starea de oxidare realizată de un metal dat în halogenurile obţinute prin sinteză directă nu este în mod necesar aceeaşi pentru toţi halogenii. Acolo unde apar astfel de situaţii este de reţinut faptul că fluorura corespunde întotdeauna celei mai înalte stări de oxidare a metalului respectiv, iar iodura unei stări de oxidare mai scăzute ; halogenarea directă a metalelor în vederea obţinerii unei anumite halogenuri (care să corespundă unei stări de oxidare date) trebuie efectuată în condiţii de temperatură bine controlate, datorită faptului că stabilitatea halogenurilor depinde într-o foarte mare măsură de temperatură. Se cunosc cazuri în care funcţie de temperatură se pot obţine, prin combinare directă, mai multe halogenuri ale aceluiaşi metal, dar în stări de oxidare diferite.

Cele discutate mai sus pot fi ilustrate prin următoarele exemple :

Vanadiul metalic se combină direct cu toţi halogenii, produsul reacţiei fiind însă diferit, funcţie de natura halogenului sau de condiţiile în care are loc reacţia şi anume :

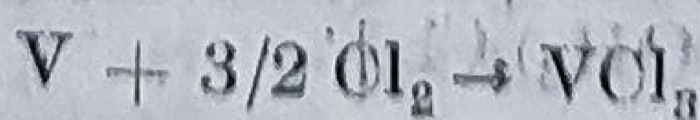


$$V + 5/2F_2 \rightarrow VF_5 \quad \text{(alături de fluoruri inferioare)}$$



$$V + 2\,Cl_2 \rightarrow VCl_4$$

Cu clor lichid în tub de presiune, reacţia are loc după ecuaţia :



$$V + 3/2\,Cl_2 \rightarrow VCl_3$$

Prin acţiunea bromului uscat asupra pulberii de vanadiu uşor încălzită, se obţine tribromuta conform ecuaţiei :



$$V + 3/2\ Br_2 \rightarrow VBr_3$$

Prin acţiunea iodului asupra vanadiului la 300°C în tub închis, în vid, are loc reacţia :



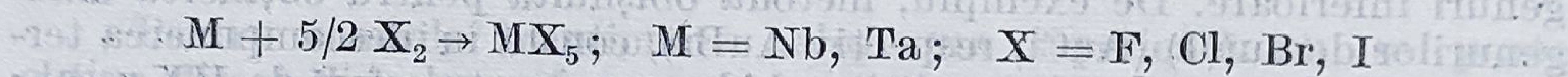
$$V + 3/2\ I_2 \rightarrow VI_3$$

Dacă reacţia are loc la o temperatură mai mare (800—900°C) în tub închis, în vid şi la un raport stoichiometric al componentelor se obţine diiodura :



$$V + I_2 \rightarrow VI_2$$

Spre deosebire de vanadiu, pentru niobiu şi tantal, pentahalogenurile reprezintă speciile cele mai stabile, ceea ce explică faptul că pentru aceste ultime elemente produsul reacţiei este numai pentahalogenura, independent de natura halogenului :



$$M + 5/2\ X_2 \rightarrow MX_5; \quad M = Nb, Ta; \quad X = F, Cl, Br, I$$

În acelaşi sens poate fi menţionată şi comportarea elementelor din grupa VII B. Starea de oxidare maximă pe care aceste elemente o realizează în fluoruri este diferită şi anume :



$$Mn + 2\ F_2 \rightarrow MnF_4$$



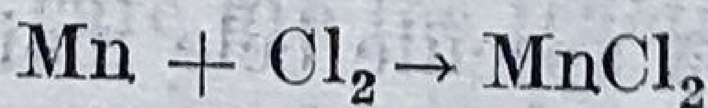
$$Tc + 3\ F_2 \rightarrow TcF_6$$



$$Re + 7/2\ F_2 \rightarrow ReF_7$$

Pe lîngă aceasta, funcţie de condiţiile în care are loc reacţia dintre fluor şi elementele techneţiu, respectiv reniu, se pot obţine şi fluoruri inferioare, şi anume TcF_5 şi ReF_6.

O comportare asemănătoare, dar cu stabilizarea unor stări de oxidare diferite, se constată şi la acţiunea clorului asupra elementelor menţionate, după cum indică reacţiile :



$$Mn + Cl_2 \rightarrow MnCl_2$$



$$Tc + 2\ Cl_2 \rightarrow TcCl_4$$



$$Re + 3\ Cl_2 \rightarrow ReCl_6$$

Prin acţiunea clorului asupra unei oglinzi metalice de techneţiu are loc reacţia :



$$Tc + 3\ Cl_2 \rightarrow TcCl_6$$

Hexaclorura este însă foarte puţin stabilă, trecînd uşor în tetraclorură.

Un alt exemplu este acela al fierului, care se combină direct cu toți halogenii :



$$Fe + 3/2\ X_2 \rightarrow FeX_3 ; \quad X = F, Cl, Br$$

Dacă în reacția cu bromul se folosește un exces de fier, se obține dibromura, în timp ce reacția cu iodul conduce la diiodură :



$$Fe + I_2 \rightarrow FeI_2$$

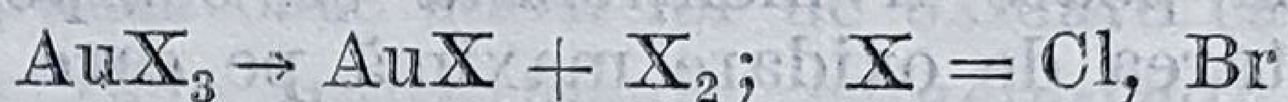
Pentru halogenurile caracterizate printr-o tendință mare spre hidroliză, cum este cazul halogenurilor superioare, această metodă reprezintă, dacă nu singura, una dintre puținele metode care pot fi folosite.

Alte metode cu caracter general sînt acelea care se referă la :

— disocierea termică a halogenurilor superioare sau

— reducerea acestor halogenuri.

Importanța factorului temperatură asupra sistemelor metal tranzițional-halogen a fost subliniată în cele de mai sus. Prin încălzire în anumite condiții, halogenurile superioare ale unui metal dat trec în halogenuri inferioare. De exemplu, metoda obișnuită pentru obținerea halogenurilor de aur(I) (AuCl, respectiv AuBr), constă în descompunerea termică a trihalogenurilor, în condiții anhidre sau în atmosferă de HX uscat :

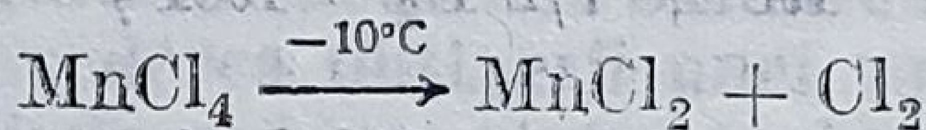


$$AuX_3 \rightarrow AuX + X_2 ; \quad X = Cl, Br$$



$$PtCl_4 \rightarrow PtCl_2 + Cl_2$$

În unele cazuri stabilitatea halogenurilor superioare este atît de scăzută încît disocierea are loc chiar în mediul de reacție și la temperaturi foarte scăzute, de exemplu :



$$MnCl_4 \xrightarrow{-10°C} MnCl_2 + Cl_2$$

De asemenea, $ReCl_6$ este foarte puțin stabilă și se descompune conform ecuației :



$$ReCl_6 \rightleftharpoons ReCl_4 + Cl_2$$

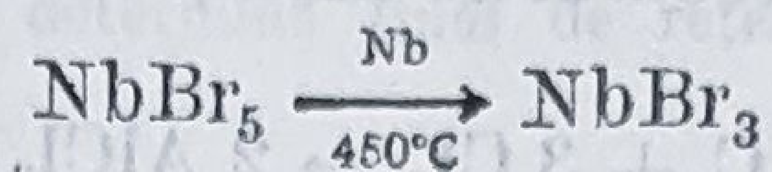
Pentru elementele ale căror halogenuri corespunzătoare stării de oxidare superioare reprezintă speciile cele mai stabile și care în consecință pot fi obținute direct din elemente, cum este cazul niobiului și tantalului, halogenurile inferioare pot fi obținute prin reducerea controlată a celor superioare. Drept reducători în aceste reacții se pot folosi : hidrogenul, aluminiul sau chiar metalul însuși. De exemplu, toate tetrahalogenurile niobiului și tantalului se pot obține prin reducerea în anumite condiții a pentahalogenurilor respective, cu unul din reducătorii menționați :



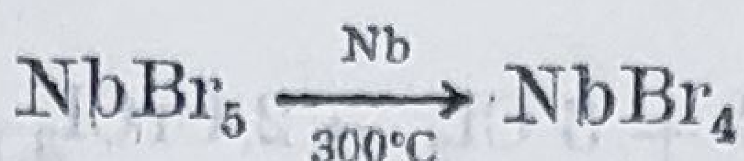
$$MX_5 + 1/2\ H_2 \rightarrow MX_4 + HX$$

Dată fiind stabilitatea termică mai redusă a NbI_5, tetraiodura acestui element se poate obține prin disocierea termică a acesteia:

În sensul celor menționate mai sus, reacțiile de obținere a bromurilor $NbBr_4$ și $NbBr_3$:



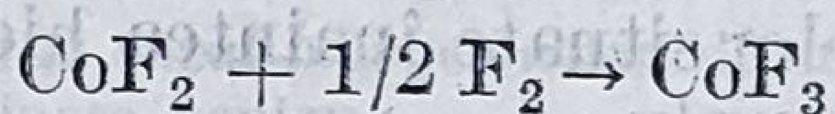
$$NbBr_5 \xrightarrow[450°C]{Nb} NbBr_3$$



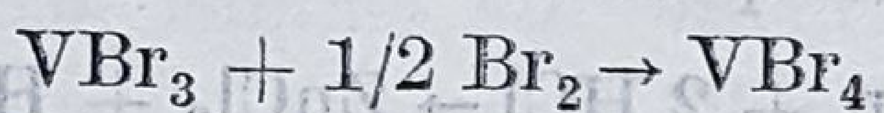
$$NbBr_5 \xrightarrow[300°C]{Nb} NbBr_4$$

ilustrează rolul temperaturii la care are loc reacția asupra naturii halogenurii obținute și conduc la concluzia că reacțiile respective trebuie efectuate în condiții bine controlate, pentru obținerea unor produse pure.

Dacă halogenurile inferioare pot fi obținute printr-un proces de reducere a halogenurilor superioare, în unele cazuri, anume acolo unde halogenura inferioară este ușor accesibilă, dat fiind stabilitatea ei mai mare, devine posibilă obținerea halogenurilor superioare prin oxidarea celor inferioare, cu halogenul respectiv, în condiții de temperatură variabile de la un sistem la altul:



$$CoF_2 + 1/2\ F_2 \rightarrow CoF_3$$



$$VBr_3 + 1/2\ Br_2 \rightarrow VBr_4$$

Pentru cazurile menționate halogenura superioară nu se poate obține direct din elemente.

Altă metodă, folosită pentru obținerea halogenurilor metalelor tranziționale, este aceea care se bazează pe proprietatea unor halogenuri, care conțin metalul într-o stare de oxidare intermediară, de a participa la reacții de disproporționare.

În acest sens poate fi menționat faptul că, funcție de temperatură și presiune, cele trei cloruri pe care le formează titanul, $TiCl_4$, $TiCl_3$, respectiv $TiCl_2$, se pot găsi între ele în echilibru conform reacțiilor:



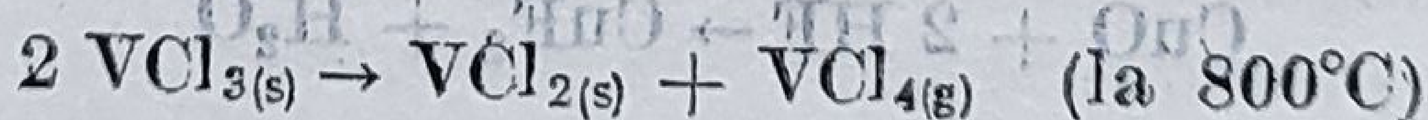
$$2\ TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + TiCl_4$$



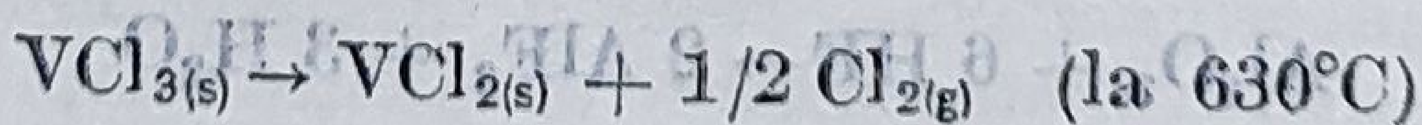
$$2\ TiCl_2 \rightleftharpoons TiCl_4 + Ti$$

Datorită însă faptului că cele două reacții au loc la temperaturi foarte apropiate, disproporționarea $TiCl_3$ nu poate să conducă la diclorură pură, din cauza descompunerii acesteia conform celei de a doua reacții.

De asemenea, diclorura de vanadiu se poate obține prin descompunerea în atmosferă inertă a triclorurii, produșii de reacție fiind diferiți funcție de temperatura la care are loc reacția:



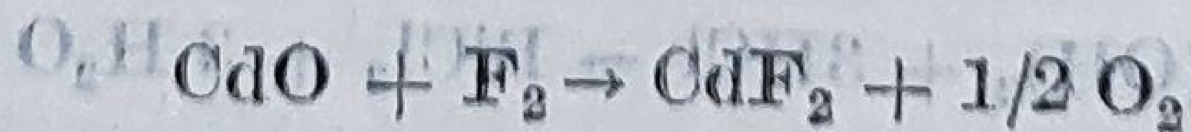
$$2\ VCl_{3(s)} \rightarrow VCl_{2(s)} + VCl_{4(g)} \quad (\text{la } 800°C)$$



$$VCl_{3(s)} \rightarrow VCl_{2(s)} + 1/2\ Cl_{2(g)} \quad (\text{la } 630°C)$$

tetraclorura și clorul degajîndu-se.

Halogenurile se mai pot obține prin acțiunea halogenilor asupra unor compuși ai metalelor ca oxizi, hidroxizi, sulfuri, carburi, etc., după cum indică și reacțiile:

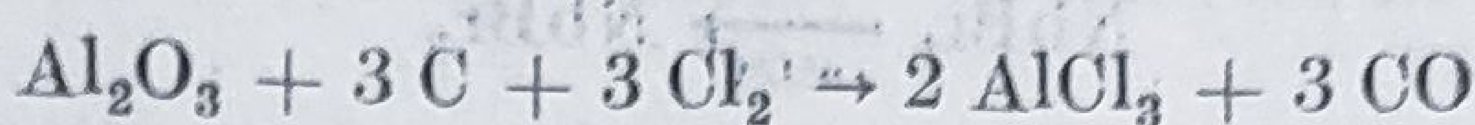


$$CdO + F_2 \rightarrow CdF_2 + 1/2\ O_2$$

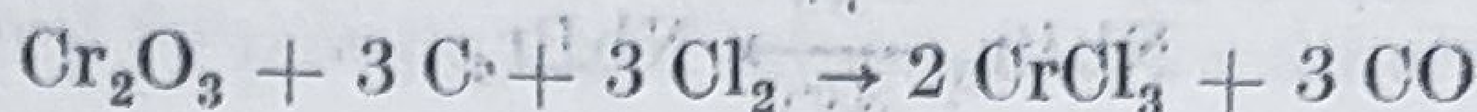


$$Bi_2O_3 + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ BiCl_3 + 3/2\ O_2$$

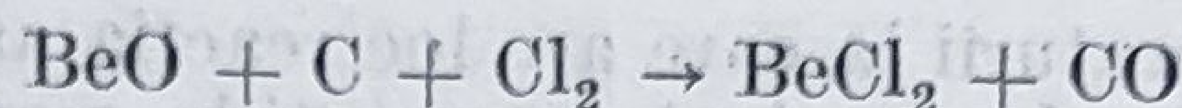
Un caz particular îl constituie obținerea clorurilor anhidre ale unor metale prin clorurarea amestecului de oxid și cărbune, conform reacțiilor :



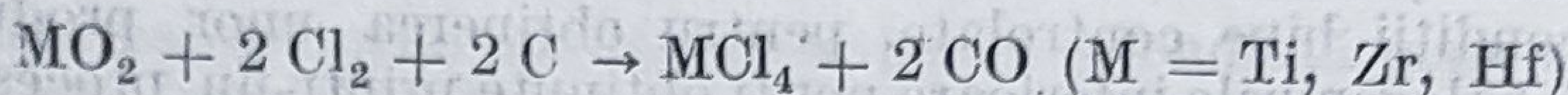
$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO$$



$$Cr_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + 3\,CO$$



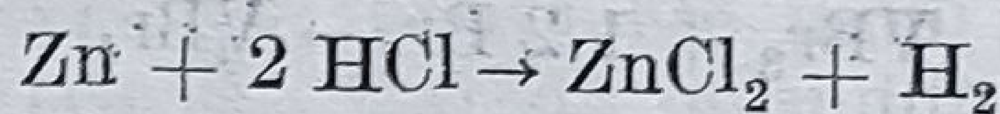
$$BeO + C + Cl_2 \rightarrow BeCl_2 + CO$$



$$MO_2 + 2\,Cl_2 + 2\,C \rightarrow MCl_4 + 2\,CO \quad (M = Ti,\ Zr,\ Hf)$$

Altă serie de metode se bazează pe acțiunea hidracizilor halogenilor asupra metalelor sau a unor compuși ai acestora, cum sînt : oxizi hidroxizi, carbonați, sulfuri, etc.

Prin acțiunea hidracizilor asupra metalelor pot fi obținute relativ ușor halogenurile elementelor situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, de exemplu :



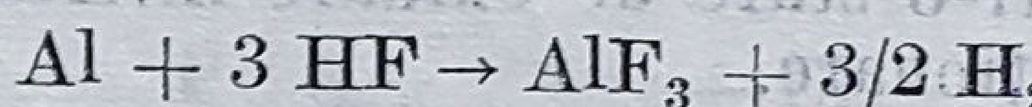
$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$



$$Cd + 2\,HF \rightarrow CdF_2 + H_2$$



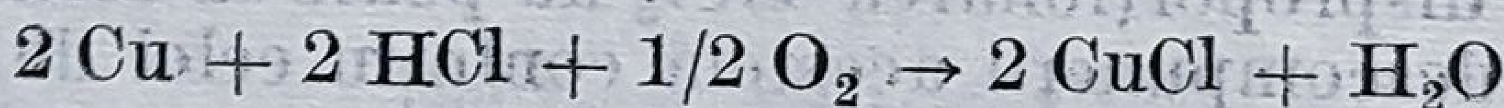
$$Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$



$$Al + 3\,HF \rightarrow AlF_3 + 3/2\,H_2$$

Pe această cale se pot obține un număr foarte mare de halogenuri, fără îndoială în condiții diferind de la un metal la altul și de la un hidracid la altul.

De menționat faptul că în anumite condiții este posibilă obținerea pe această cale și a halogenurilor unor elemente situate în dreapta hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice. Astfel, în prezența unui oxidant, care poate fi și oxigenul, clorura de cupru(I) se poate obține conform reacției :

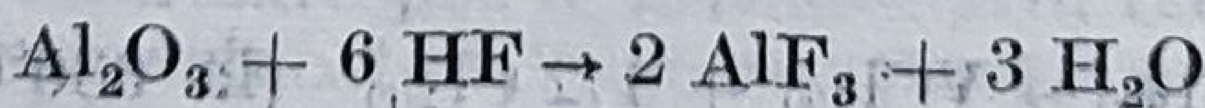


$$2\,Cu + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,CuCl + H_2O$$

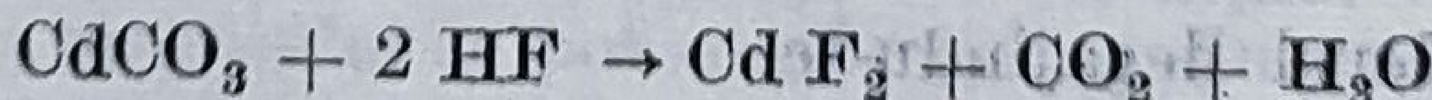
Acțiunea hidracizilor halogenilor asupra altor compuși ai metalelor, cum sînt :



$$CuO + 2\,HF \rightarrow CuF_2 + H_2O$$



$$Al_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$$



$$CdCO_3 + 2\,HF \rightarrow CdF_2 + CO_2 + H_2O$$



$$MnCO_3 + 2\,HCl \rightarrow MnCl_2 + CO_2 + H_2O$$



$$Bi(OH)_3 + 3HCl \rightarrow BiCl_3 + 3\,H_2O$$

reprezintă, de asemenea, o metodă generală de obținere a halogenurilor.

PROBLEME

1. Analizați factorii care determină tipul de rețea pentru următoarele halogenuri :

a) $NaCl$; $CsCl$; $CuCl$

b) CaF_2 ; $CaCl_2$

c) KCl ; $CaCl_2$; $ScCl_3$; $TiCl_4$

2. Explicați variația punctelor de topire în seriile de halogenuri :

a) $NaBr$; $MgBr_2$; $AlBr_3$

p.t. : 755°C 700°C 97,5°C

b) LiF ; $LiCl$; $LiBr$; LiI

p.t. : 870°C 613°C 547°C 446°C

c) $CaCl_2$; $HgCl_2$

p.t. : 772°C 276°C

3. Explicați variația culorii în cazul halogenurilor de argint.

4. Indicați metode de obținere pentru :

a) $CuCl$ din $CuSO_4$

b) $NiCl_2$ anhidră din $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

c) $AgCl$ din Ag

d) $AlCl_3$ anhidră din Al_2O_3

5. Explicați numerele de coordinare pentru ionul de fier(III) în halogenurile complexe : FeF_6^{3-}, $FeCl_4^-$, $FeBr_4^-$.

6. Clorura de cupru(I) se păstrează în vase bine închise. Totodată, este bine ca în flaconul respectiv să se introducă și șpan de cupru. De ce se procedează astfel ?

CAPITOLUL 7

OXIZI METALICI

7.1. GENERALITĂȚI

Se cunosc oxizi de la toate elementele cu caracter metalic. Cu majoritatea acestora oxigenul se combină direct, la temperaturi care variază în limite relativ mari, de la temperatura camerei la temperaturi ridicate, funcție de natura elementului respectiv. Excepție fac unele metale „nobile" ai căror oxizi nu pot fi obținuți pe această cale.

Dintre aspectele generale ale chimiei acestei clase de combinații pot fi menționate următoarele :

— starea de oxidare maximă pe care un element dat o manifestă față de oxigen corespunde în general numărului grupei din care elementul respectiv face parte. De la această regulă fac excepție elementele Cu, Ag, Au, unele lantanoide și majoritatea actinoidelor, în condițiile în care acestea sînt considerate ca aparținînd grupei III, care formează oxizi într-o stare de oxidare superioară numărului grupei. Pe de altă parte unele elemente din grupa VIII nu manifestă în combinațiile lor cu oxigenul starea de oxidare maximă ;

— spre deosebire de elementele din grupele A (metale de tip *s* și *p*) pentru care cu foarte puține excepții (elementele din grupa III A și IV A și bismutul) se cunoaște o singură specie oxidică ;

— pentru metalele tranziționale, datorită multiplicității stărilor lor de oxidare, este caracteristică proprietatea de a forma o varietate mult mai mare de oxizi.

În ceea ce privește particularitățile oxigenului (în special electronice) implicate direct în interacția chimică ca și modul în care acestea se reflectă în comportarea generală a combinațiilor respective, se constată următoarele :

— asemănător celorlalte elemente din perioada a II-a, comportarea chimică generală a oxigenului poate fi interpretată prin tendința acestuia de a obține o configurație de octet. Acest lucru poate fi realizat în mai multe moduri, și anume :

— prin acceptarea a doi electroni și formarea ionului O^{2-};
— prin formarea a două legături covalente simple (σ);
— prin formarea unei legături σ și a unei legături π, rezultatul fiind o legătură dublă ;
— prin formarea ionului OH^-.

Oxigenul se caracterizează de asemenea prin proprietatea de a forma trei sau patru legături covalente simple, dintre care două legături, în cazul tetracovalenței, sau o legătură în cazul tricovalenței, sînt legături covalente de tip donor-acceptor (perechi de electroni neparticipanți) și două sînt legături covalente normale.

Pe lîngă aceste stări de oxidare, oxigenul poate accepta sau pierde electroni pentru a forma ioni moleculari de tipul : O_2^{2-}, O_2^- și O_2^+. În seria $O_2^+ - O_2 - O_2^- - O_2^{2-}$, ordinul legăturii scade, ceea ce determină o creștere a distanței dintre atomii de oxigen și în consecință o scădere a energiei medii a legăturii.

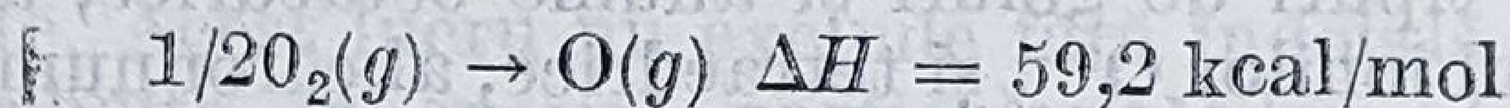
Ionul O_2^- apare în superoxizi, O_2^{2-} în peroxizi, iar specia O_2^+ în $O_2[PtF_6]$ în care funcționează drept cation.

Această varietate de stări, în care oxigenul poate să apară în compușii lui cu metalele, explică diversitatea de proprietăți fizice și chimice ale acestora.

Deoarece specia ionică cea mai frecvent întîlnită în oxizii metalici — oxizi ionici — este anionul O^{2-} (despre peroxizi și superoxizi va fi vorba în continuare) se impun cîteva precizări în legătură cu posibilitatea de formare a acesteia.

Procesul de formare a ionului O^{2-}, este nefavorabil din punct de vedere energetic, după cum rezultă din reacțiile :





$$1/2O_2(g) \to O(g) \quad \Delta H = 59,2 \text{ kcal/mol}$$



$$O(g) + 2e^- \to O^{2-}(g) \Delta H = 157 \text{ kcal/mol}$$

Datorită acestui fapt este de așteptat ca prin reacția metalelor cu oxigen molecular să se formeze oxizi ionici conținînd specia O^{2-}, numai în condițiile în care consumul de energie necesar formării ionului O^{2-} poate fi compensat printr-un proces exoenergetic. Un astfel de proces este formarea rețelei cristaline.

Energia de rețea ridicată este factorul care stabilizează stări de oxidare relativ mari ale unor elemente în compușii lor cu oxigenul, de exemplu Mn(IV) în MnO_2, Pr(IV) în PrO_2 sau Pr_6O_{11} etc., stări de oxidare care nu sînt stabile în compușii acestor elemente cu alte nemetale.

Asemănător fluorului, oxigenul are proprietatea de a stabiliza stări de oxidare superioare ale elementelor în oxizi covalenți, cum sînt OsO_4, CrO_3 etc.

Stabilizarea stării de oxidare superioare în acești compuși este realizată prin formarea de legături M—O multiple puternice. Acest lucru este posibil datorită razei covalente mici a oxigenului și capacității lui de a forma nu numai legături σ dar și legături π, incluzînd pe cele de tip donor-acceptor.

Pentru clasificarea oxizilor metalici se pot folosi două criterii și anume : criteriul structural și caracterul acid respectiv bazic al acestora.

În cele ce urmează vor fi discutate cîteva proprietăți generale ale acestei clase de combinații folosind ambele criterii.

7.2. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A OXIZILOR

Pe baza criteriului structural, oxizii elementelor chimice pot fi împărțiți în trei categorii și anume : oxizi ionici, oxizi covalenți simpli și oxizi cu structuri polimere. Oxizii elementelor cu caracter metalic din grupele A (metale de tip *s* și *p*) sînt cuprinși în categoria oxizilor ionici. Oxizii metalelor tranziționale pentru care se cunoaște o varietate mult

mai mare de tipuri, din care cauză încadrarea în una din categoriile menționate mai sus este mai puțin evidentă, au fost clasificați după cum urmează : oxizii corespunzători stărilor de oxidare inferioare ale metalului (de la unu la patru) în categoria oxizilor „ionici", sau cu structuri polimere, iar cei conținînd metalul într-o stare de oxidare superioară lui patru în categoria oxizilor moleculari. După cum se va arăta, o astfel de clasificare nu este însă foarte riguroasă. O serie de oxizi încadrați în categoria oxizilor ionici (ca de exemplu ZnO, Cu_2O, Ag_2O) ar putea fi descriși mai corect ca specii caracterizate prin structuri covalente polimere.

Raza ionică a oxigenului ($r_0 2- = 0,140$ nm) este în general mai mare decît aceea a cationilor monoatomici, cu excepția rubidiului (0,147 nm), a cesiului (0,167 nm), a taliului(I) (0,147 nm).

Datorită acestui fapt majoritatea oxizilor metalici se caracterizează din punct de vedere structural prin rețele cristaline relativ simple, care pot fi descrise ca un aranjament compact, cubic sau hexagonal al ionilor O^{2-}, în ale cărui goluri sînt dispuși ioni metalici. Într-o astfel de împachetare apar două tipuri de goluri și anume octaedrice, al căror număr este egal cu numărul ionilor O^{2-}, și tetraedrice, al căror număr este de două ori mai mare decît numărul ionilor O^{2-}.

Natura golului ocupat de un ion metalic dat depinde de o serie de particularități ale acestuia dintre care pot fi menționate volumul ionului și polarizabilitatea lui și care determină în ultimă instanță numărul de coordinație caracteristic ionului. Se ajunge astfel la concluzia că pentru a descrie structura unui oxid ionic este suficient să se indice modul de împachetare al ionilor O^{2-} ca și natura și numărul golurilor ocupate de ionii metalici.

Astfel, prin ocuparea cu ioni metalici a tuturor golurilor octaedrice rezultă o structură de tip NaCl, realizată de oxizii metalelor alcalino-pămîntoase și o serie de oxizi ai metalelor tranziționale de stoichiometrie MO; ocuparea de către ionii metalici a 2/3 din golurile octaedrice conduce la o structură de tip corindon, realizată într-un număr mare de oxizi metalici de stoichiometrie M_2O_3; ocuparea tuturor golurilor tetraedrice conduce la o structură de tip antifluorină, M_2O, realizată de oxizii metalelor alcaline, cu excepția Cs_2O, iar prin ocuparea unei jumătăți din golurile tetraedrice se obține structura de tip blendă.

Din punct de vedere pur geometric oxizii elementelor din grupele I, II, III respectiv IV A reprezintă compuși ionici ale căror rețele cristaline sînt alcătuite din speciile O^{2-} și ionii metalului respectiv. Cu toate acestea, există o serie de dovezi experimentale referitoare la comportarea unor oxizi ai acestor elemente — cum sînt puncte de topire înalte, reactivitate chimică redusă — care indică prezența în rețelele lor cristaline a unor interacții cu un grad de covalență mai mult sau mai puțin important. În acest sens în categoria oxizilor ionici ar putea fi cuprinși oxizii metalelor alcaline, într-o măsură mai mică Li_2O, și oxizii metalelor alcalino-pămîntoase MgO, CaO, SrO și BaO caracterizați prin structuri de tipul celor amintite.

Structurile cristaline adoptate de oxizii elementelor din grupele III A (de forma M_2O_3), respectiv IV A (de forma MO_2), ar putea fi considerate formal ca structuri ionice, deși comportarea generală a oxizilor respectivi indică un grad de covalență mai pronunțat decît în oxizii elementelor de tip *s*.

Acest lucru ar putea fi interpretat ca indicînd faptul că în general o structură cu simetrie înaltă, implicînd o coordinație tetraedrică și octaedrică pentru ambii atomi, nu înseamnă în mod necesar o structură ionică. Fără îndoială că astfel de concluzii nu trebuie luate în mod foarte rigid. Se admite că în sistemele menționate contribuția covalenței la interacția metal-oxigen nu este suficient de mare pentru a schimba caracterul general al acestor oxizi. Din această cauză numerele de coordinație realizate în rețelele lor cristaline (6 : 4 pentru Al_2O_3, respectiv 6 :3 pentru SnO_2 și PbO_2) pot fi interpretate ca indicînd faptul că determinantă pentru structura acestor rețele cristaline este interacția electrostatică mai curînd decît legătura covalentă.

Cele de mai sus justifică încadrarea în limitele menționate a oxizilor elementelor din grupele I, II, III, respectiv IV A în categoria oxizilor ionici.

Deși referirile au fost făcute numai la oxizii elementelor din grupele A (metale de tip *s*, respectiv *p*) trebuie menționat faptul că un număr relativ mare de oxizi ai metalelor tranziționale adoptă structuri de tipul celor menționate. Acest lucru nu exclude fără îndoială posibilitatea unor diferențieri atribuite în special particularităților electronice ale elementelor respective.

Aceste diferențieri se referă în general la faptul că oxizii unor metale tranziționale în stări de oxidare inferioare prezintă distorsiuni de la simetria simplă prevăzută pe baza unui model ionic. Aceste distorsiuni, care conduc în general la reducerea simetriei cristaline, pot fi atribuite cîmpului cristalin, caracterului covalent al legăturii M—O, prezenței legăturilor M—M.

Fără îndoială că funcție de natura ionului metalic (configurație electronică, sarcină etc.) și de poziția lui în sistemul periodic, fiecare din factorii menționați poate deveni determinant pentru simetria adoptată fără să fie exclusă posibilitatea ca acești factori să opereze împreună. Deși nu este posibilă o delimitare netă în acest sens se pot desprinde cîteva tendințe și anume :

— pentru oxizii elementelor de la începutul seriilor de metale tranziționale, distorsiunile atribuite cîmpului cristalin sau caracterului covalent al legăturii M—O sînt mai puțin evidente, astfel încît oxizii unor astfel de elemente, cum sînt TiO și VO, adoptă o structură cristalină de tip NaCl, asemănătoare oxizilor elementelor din grupa II A;

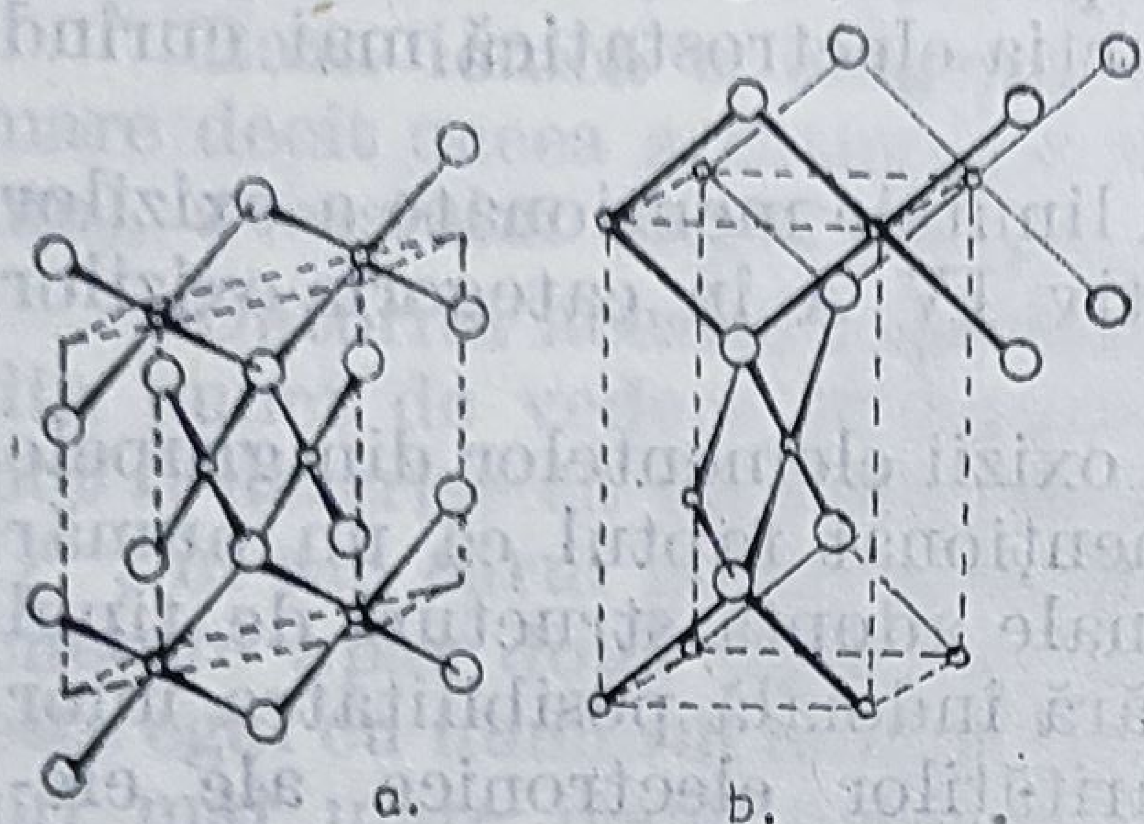
— pentru oxizii metalelor tranziționale, situate către sfîrșitul seriilor, rolul determinant în stabilirea rețelei cristaline și în consecință a numărului de coordinație pare să revină caracterului covalent al legăturii M—O;

— deoarece interacția directă M—M este puternică pentru elementele de la începutul fiecărei serii de metale tranziționale, iar pentru elementele din aceeași grupă mai puternică pentru cele din a doua și a treia serie decît pentru cele din prima (ca o consecință a faptului că disponibilitatea orbitalilor $(n-1)d$ crește în același sens), sînt de așteptat pentru elementele menționate distorsiuni determinate de acest factor.

Pentru un număr relativ mare de oxizi metalici distorsiunile de la simetria simplă apar ca o consecință a efectelor covalenței. În acest sens pot fi menționați oxizii CuO, PdO și PtO ale căror structuri cristaline se caracterizează prin faptul că fiecare ion metalic este înconjurat de patru ioni O^{2-} dispuși într-un aranjament plan. Spre deosebire însă de oxizii

PdO și PtO, în rețeaua cristalină a oxidului CuO, în jurul fiecărui ion metalic se găsesc încă doi ioni O^{2-} la o distanță mult mai mare decît primii patru, după cum indică și figura 7.1.

Interesantă și în același timp semnificativă este diferența observată în structurile cristaline ale oxizilor ZnO și HgO. Astfel, în rețeaua primului oxid fiecare ion metalic este înconjurat tetraedric de patru ioni O^{2-}, în timp ce în rețeaua oxidului de mercur ionul metalic are doi vecini mai apropiați dispuși liniar.



O-Oxigen o-Cu O-Oxigen o-Pd sau Pt

Figura 7.1. — Rețelele crisaline ale oxizilor: a) CuO; b) PdO, PtO.

În exemplele menționate mai sus distorsiunile generate de covalență s-au manifestat prin reducerea numărului de coordinație realizat de ionul metalic în rețeaua cristalină a oxidului respectiv. Spre deosebire de aceste cazuri, care se referă în general la oxizii elementelor în stări de oxidare inferioare, distorsiunea produsă de covalență în oxizii superiori (de exemplu dioxizi) se manifestă nu atît în reducerea numărului de coordinație, ci în apropierea mai mare a unui ion de oxigen de ionul metalic; de exemplu, dioxidul VO_2 prezintă o structură de tip rutil distorsionată, în care fiecare ion metalic este înconjurat de 6 ioni oxigen. O examinare mai amănunțită a structurii acestui oxid conduce la concluzia că cei 6 ioni de oxigen din imediata vecinătate a ionului metalic nu sînt echidistanți, și anume unul este situat la 0,176, doi la 0,186 și trei la 0,203 nm. Acest lucru este echivalent cu a spune că în rețeaua cristalină a acestui oxid apare unitatea VO^{2+} distinctă, care poate fi privită ca un ion de vanadil.

Importanța interacției directe M—M ca factor care poate determina distorsiuni ale rețelelor cristaline, poate fi apreciată din examinarea distanțelor M—M într-o serie de dioxizi ai metalelor tranziționale (tabelul 7.1).

Tabelul 7.1. Distanța M—M în dioxizii unor metale tranziționale, nm

TiO_2 0,296 (*R*)	VO_2 0,265 (*d*)	CrO_2 0,287 (*R*)	MnO_2 0,289 (*R*)	
		MnO_2 0,250 (*d*)	TcO_2 0,248 (*d*)	RuO_2 0,311 (*d*)
		WO_2 0,249 (*d*)	ReO_2 0,249 0,261 (*d*)	OsO_2 0,317 (*R*)

(*R*) = structură de tip rutil
(*d*) = structură de tip rutil distorsionată

Fără considerarea contribuţiei interacţiei M—M ar fi fost de aşteptat o uşoară contracţie a distanţei M—M, determinată de scăderea razei ionice cu Z de-a lungul fiecărei serii de metale tranziţionale. Din examinarea datelor prezentate în tabelul de mai sus se constată că cele mai mici distanţe M—M se întîlnesc în dioxizii de V, Mo, W, Tc şi Re pentru care este caracteristică o structură de tip rutil distorsionată.

În sensul celor menţionate mai sus şi a tendinţei generale observate, este de aşteptat ca modificarea stării de oxidare a unui metal dat să determine modificări importante în structura oxizilor respectivi. Un aspect al acestei tendinţe este acela referitor la faptul că pentru oxizii metalelor tranziţionale în stări de oxidare superioare (IV), începe să fie caracteristică o structură moleculară simplă, deşi reţelele cristaline ale acestor oxizi nu sînt întotdeauna aşa de simple cum ar părea la prima vedere.

Unii din oxizii corespunzători stărilor de oxidare superioare ale metalelor tranziţionale se caracterizează prin structuri asemănătoare acelora ale nemetalelor (de exemplu structura CrO_3 este aceeaşi ca cea a SO_3 polimer).

În oxizii de forma MO_3 ai elementelor Cr, Mo, W şi ai altor elemente nu există dovezi pentru o interacţie M—M.

O caracteristică a oxizilor corespunzători stărilor de oxidare foarte înalte ale metalelor (de forma M_2O_7 şi MO_4) este distanţa de legătură M—O foarte mică, ceea ce poate fi interpretat ca indicînd probabil prezenţa oxigenului dublu legat.

7.3. TIPURI DE STRUCTURI

În cele ce urmează vor fi prezentate tipurile de structuri adoptate de oxizii metalici, luînd drept criteriu stoichiometria acestora. Pentru fiecare tip structural în parte vor fi indicaţi reprezentanţii mai importanţi, ca şi cazurile — acolo unde acestea apar — de distorsiune de la simetria simplă prevăzută pe baza modelului ionic.

Oxizi de forma M_2O. Oxizii de această formă generală adoptă una din următoarele tipuri de structuri:

— antifluorină (coordinaţie 4 :8) (fig. 7.4)

— cuprit (Cu_2O) (coordinaţie 2 :4).

Pe baza celor discutate este de aşteptat ca structura cu simetria cea mai simplă şi coordinaţia cea mai mare să fie preferată de oxizii cu pronunţat caracter ionic. Datele structurale arată că oxizii metalelor alcaline — cu excepţia Cs_2O — adoptă o astfel de structură cristalină. Oxidul de cesiu prezintă o structură cristalină foarte diferită, anume o structură stratificată de tip *anti*-CdI_2.

Cel de al doilea tip de structură cristalină, total diferită de a celorlalţi oxizi de aceeaşi stoichiometrie, este adoptat de oxizii Cu_2O şi Ag_2O. În reţeaua cristalină a acestor oxizi, fiecare atom metalic este legat de doi atomi de oxigen dispuşi liniar şi fiecare atom de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi metalici. Legătura M—O (M = Cu, Ag) în aceşti oxizi are un pronunţat caracter covalent (fig. 7.2).

În sensul celor menţionate mai sus, structura acestor oxizi poate fi considerată ca reprezentînd unul din cazurile de distorsiune, atribuite covalenţei.

Oxizi de forma MO. Structurile adoptate de oxizii cu stoichiometria 1 :1 sînt :

— NaCl (coordinaţie 6 :6);
— blendă (coordinaţie 4 :4);
— würtzită (coordinaţie 4 :4).

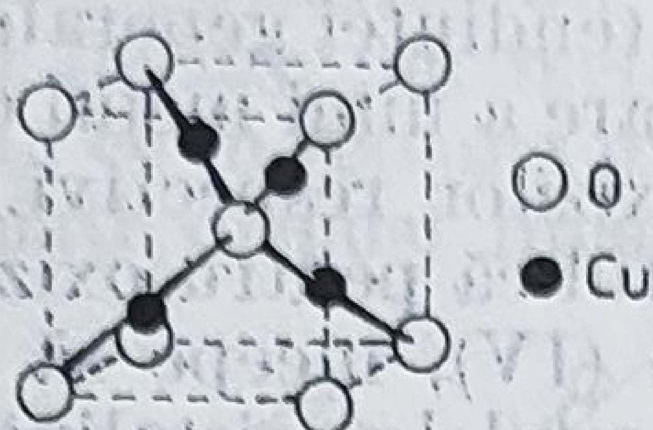


Figura 7.2. — Reţeaua cupritului, Cu_2O.

O structură „normală" de tip NaCl se întîlneşte la oxizii metalelor alcalino-pămîntoase (cu excepţia BeO), la oxidul de cadmiu, ca şi la oxizii unei serii de metale tranziţionale (V, Ti, Fe, Co, Ni, Mn). Pentru unele din aceste elemente, oxizii de forma MO reprezintă în realitate sisteme care deviază de la stoichiometrie (de exemplu : TiO, NiO etc.).

În reţeaua cristalină a BeO (tip blendă) fiecare atom este înconjurat tetraedric de patru atomi din celălalt tip. Legătura Be—O are un caracter covalent apreciabil. Oxidul de zinc adoptă o structură foarte asemănătoare cu aceea a BeO, caracterizată prin aceeaşi coordinaţie (4 :4), anume o structură de tip würtzită.

Structurile oxizilor CuO, PdO şi PtO reprezintă alte cazuri de distorsiune de la structura normală. În reţeaua cristalină a acestor oxizi fiecare atom metalic este înconjurat de patru atomi de oxigen, într-un aranjament plan şi fiecare oxigen de patru atomi metalici într-un aranjament tetraedric. Distanţele M—O indică un grad mare de covalenţă.

Oxizii SnO şi PbO adoptă o structură stratificată destul de neobişnuită, în care se atribuie perechii de electroni inerţi proprietatea de a ocupa una din poziţiile de coordinare, în jurul ionului metalic.

Reţeaua cristalină a oxidului de mercur, HgO, este alcătuită din lanţuri infinite în zig-zag (—O—Hg—O—Hg—) plane sau dispuse în formă de spirală, pentru cele două modificaţii ale acestuia.

Oxizi de forma M_2O_3. Cele mai frecvente structuri care pot fi întîlnite la oxizii de forma M_2O_3 sînt :

— structura de tip corindon, α-Al_2O_3, în care fiecare atom metalic este înconjurat octaedric de şase atomi de oxigen şi fiecare atom de oxigen de patru atomi metalici ;

— structura de tip „A", Ln_2O_3 — în care metalul are numărul de coordinaţie 7 ;

— structura de tip „C", Ln_2O_3 — în care metalul are numărul de coordinaţie 6.

Structura de tip corindon, α—Al_2O_3, se întîlneşte la un număr relativ mare de oxizi şi anume : Fe_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, α—Ga_2O_3 etc. Un număr mare de oxizi ai metalelor tranziţionale de tip *f* (4*f* — lantanoide şi 5*f* — actinoide) adoptă una din structurile „A" — hexagonală, respectiv „C" — cubică centrată intern. Structura de tip A—M_2O_3 se caracterizează prin faptul că ionul metalic este heptacoordinat, în timp ce în structura de tip C—M_2O_3 ionul metalic este haxacoordinat, dar aranjamentul celor şase ioni de oxigen este foarte neobişnuit, în sensul că există două tipuri de poziţii nechivalente : în fiecare din acestea, oxigenul ocupă 6 din cele 8 vîrfuri ale unui cub, dar în primul tip pozi-

ţiile vacante sînt situate la capetele diagonalei unei feţe, în timp ce pentru al doilea tip acestea sînt situate la capetele unei diagonale a cubului.

Oxizi de forma MO_2. Oxizii de stoichiometrie MO_2 se caracterizează prin una din următoarele structuri :

— rutil (coordinaţie 3 :6) fig. 7.3) ;

— fluorină (coordinaţie 4 :8).

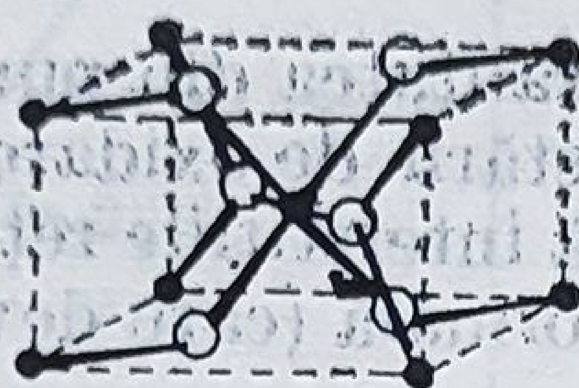


Figura 7.3. — Reţea de tip rutil, TiO_2.

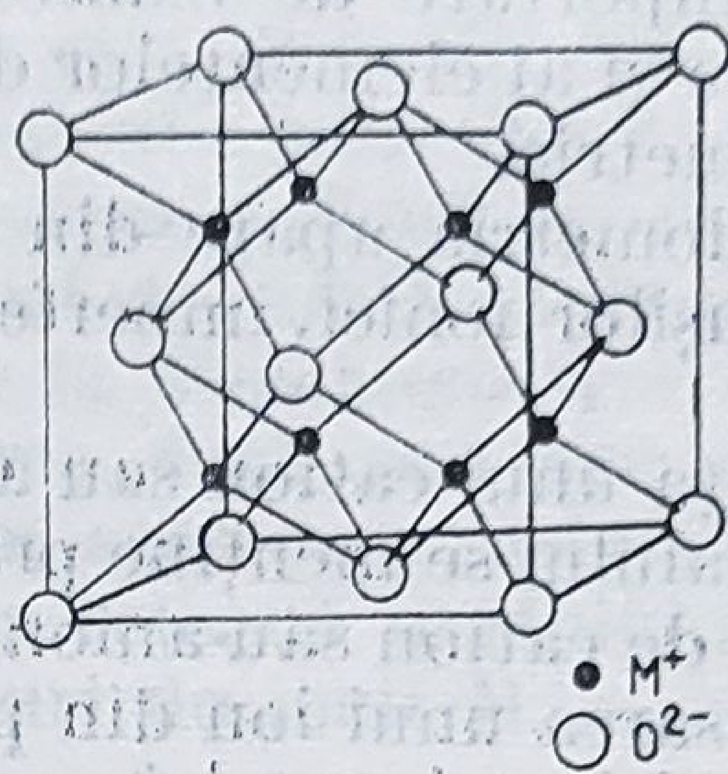


Figura 7.4. — Reţea de tip antifluorină.

Sub formă de dioxizi prezentînd una din structurile menţionate mai sus pot fi stabilizate specii ionice foarte puţin stabile pentru unele elemente (de exemplu, PbO_2, MnO_2, ca şi o serie de dioxizi ai elementelor 4*f* respectiv 5*f*), aceşti dioxizi înscriindu-se printre puţinele combinaţii sau reprezentînd chiar unica combinaţie stabilă a elementului respectiv în această stare de oxidare.

O serie de dioxizi prezintă o variantă distorsionată a structurii de tip rutil (de exemplu MoO_2, WO_2, VO_2).

Oxizi de forma MO_3. Cea mai simplă structură pentru un oxid cu această stoichiometrie este aceea prezentată de oxidul ReO_3 (fig. 7.5). Este

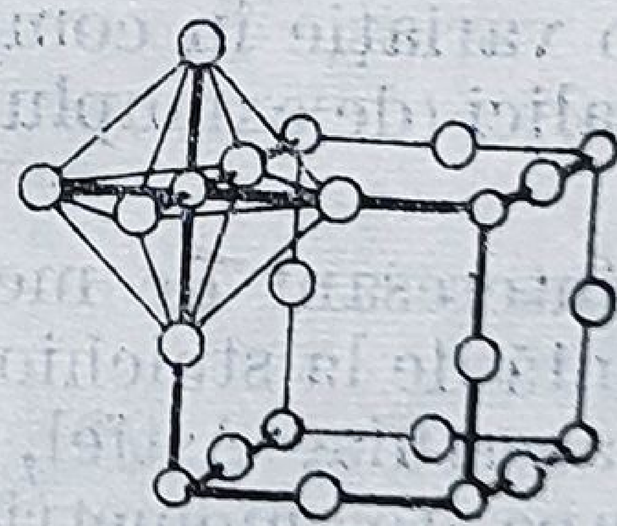


Figura 7.5. — Reţea de tip ReO_3

interesant de menţionat faptul că nici unul din oxizii elementelor din grupa VI B în starea lor de oxidare maximă nu prezintă structura simplă a ReO_3. Ambele modificaţii ale WO_3 prezintă structuri distorsionate ale ReO_3 ; MoO_3 adoptă o structură stratificată, în care molibdenul este înconjurat octaedric de şase atomi de oxigen, iar oxidul CrO_3 se aseamănă din punct de vedere structural cu trioxidul de sulf.

7.4. NESTOICHIOMETRIA OXIZILOR

Pentru a reprezenta oxizii diferitelor elemente cu caracter metalic se apelează la formulele lor stoichiometrice şi se operează cu astfel de unităţi în diferitele reacţii chimice la care aceştia participă ; de asemenea, structurile multor oxizi par foarte simple din punct de vedere geometric.

Cu toate acestea, determinările cu raze X, efectuate asupra unui număr relativ mare de sisteme metal-O_2, au condus la concluzia că acestea sînt mult mai complexe, decît s-a crezut, că oxizii metalici au foarte rar sau nu au niciodată compoziția care să corespundă exact stoichiometriei respective.

Dacă oxizii elementelor din grupele I și II A și ai elementelor Sc, Y, La se caracterizează printr-o compoziție aproape ideală, sînt incolori și prezintă comportare de izolatori, oxizii unui număr mare de metale tranziționale ca și ai elementelor din grupele II B și III A prezintă devieri de la stoichiometrie.

Nestoichiometria apare din anumite particularități ale rețelei cristaline a compușilor ionici, imperfecțiuni sau defecte, dintre care cele mai frecvente sînt:

— absența unui cation sau anion (neutralitatea din punct de vedere electric a cristalului se menține prin variația stării de oxidare a altui ion);

— exces de cation sau anion, care ocupă interstițiile rețelei;

— deplasarea unui ion din poziția sa normală (care devine vacantă) într-un interstițiu al rețelei.

În primele două cazuri are loc o deviere de la stoichiometrie, în cel de al treilea însă, nu.

În cazul oxizilor metalici nestoichiometria se manifestă în două moduri și anume:

— oxizii unor elemente ca Ti, Sn, Mo, Fe etc. conțin adesea un surplus de metal, ai cărui atomi furnizează electroni în banda de conducție, determinînd astfel o conducție prin electroni;

— o serie de oxizi, cum sînt FeO, NiO, CuO, Bi_2O_3 conțin un surplus de oxigen, ceea ce se traduce prin prezența în rețeaua lor cristalină a unor poziții metalice vacante.

Gradul de deviere a unui oxid dat de la stoichiometrie poate să fie mic, de exemplu NiO, sau foarte mare, de exemplu TiO. Acest lucru determină o variație în comportarea lor în limite relativ mari, de la conductori metalici (de exemplu TiO) la semiconductori foarte slabi (de exemplu NiO).

Este interesant de menționat faptul că devierile pe care un oxid dat le prezintă de la stoichiometrie, pot să varieze funcție de condițiile de obținere a acestuia. Astfel, de exemplu NiO poate fi obținut într-o formă aproape stoichiometrică, un produs de culoare verde, care prezintă comportare dielectrică. Culoarea acestui oxid poate fi atribuită tranzițiilor *d—d*, în același mod ca și pentru cationul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Prin încălzirea acestui oxid în atmosferă de oxigen se obține un produs de culoare cenușie sau neagră care se comportă ca un semiconductor moderat. Această comportare este atribuită prezenței în rețeaua cristalină a oxidului respectiv a speciilor Ni, Ni(II) și Ni(III). Culoarea și conductivitatea electrică a acestor oxizi sînt atribuite transferului de sarcină între ionii cu stări de oxidare diferite (v. 12.4.1).

Datorită prezenței în rețeaua cristalină a ionilor metalici în stări de oxidare diferită, unii oxizi (de exemplu FeO, TiO, CuO etc.) se caracterizează în mod invariabil prin devierea de la stoichiometrie.

Deși oxidul FeO prezintă o structură de tip NaCl, aceasta se caracterizează, după cum s-a menționat, prin devierea de la stoichiometrie. Determinările efectuate în acest sens au stabilit o anumită corelație între

parametrii de rețea ai oxidului FeO și deficitul lui în atomi care se extinde peste un domeniu de compoziție considerabil, după cum indică și figura 7.6. Oxizii Fe_2O_3 și Fe_3O_4 se caracterizează prin același aranjament compact al ionilor O^{2-} ca și oxidul FeO. Datorită acestui fapt, îndepărtarea progresivă a atomilor de Fe conduce teoretic de la FeO prin Fe_3O_4 la Fe_2O_3.

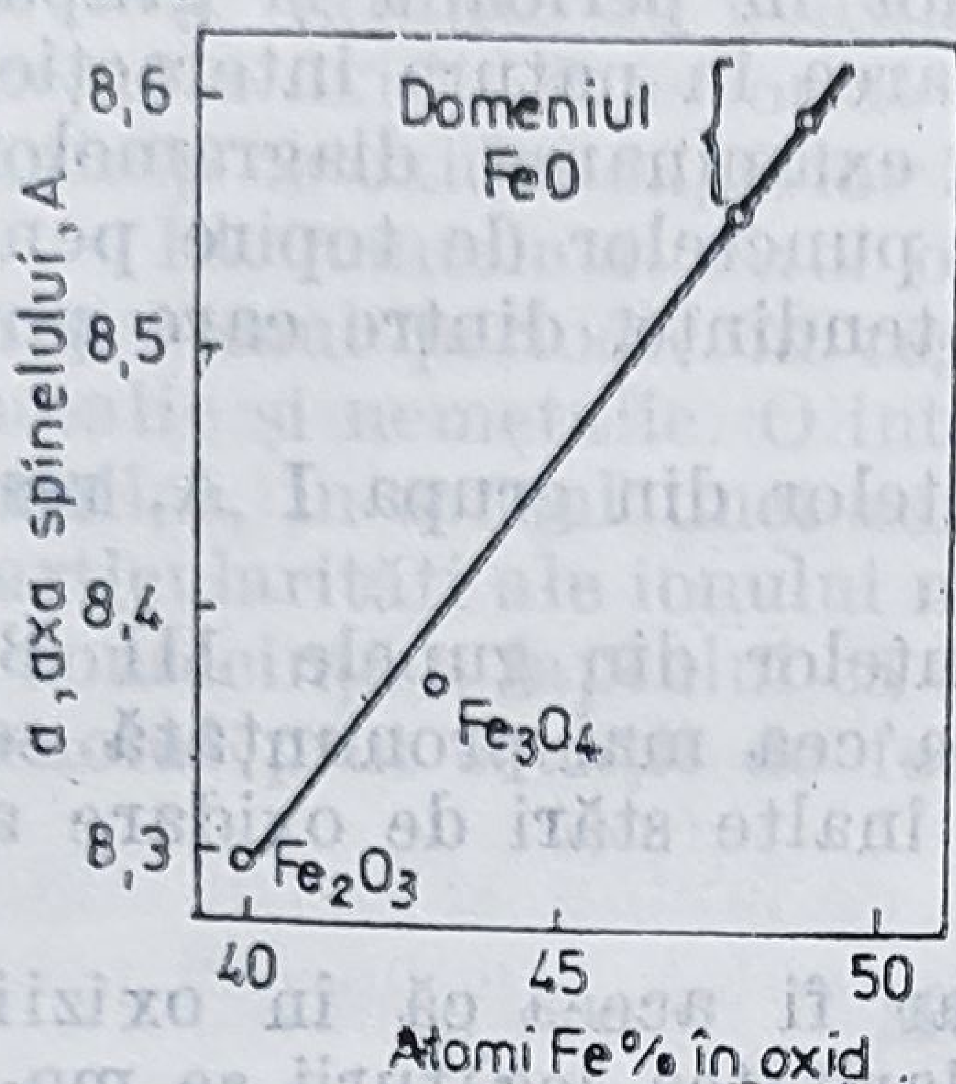


Figura 7.6. — Corelația dintre parametrii de rețea ai FeO și procentul de atomi Fe.

Pentru o serie de oxizi cum sînt FeO, MnO, TiO, etc., devierile de la stoichiometrie au fost atribuite prezenței în rețeaua cristalină a acestora a două specii ionice stabile. Pentru oxizi ca Ag_2O, Cu_2O care prezintă o deviere de la stoichiometrie de același tip, interpretarea dată mai sus nu este satisfăcătoare. În asemenea sisteme se presupune prezența în rețeaua oxidului a atomilor metalici alături de ionii M^+.

Aceste cîteva aspecte cu totul generale referitoare la nestoichiometria oxizilor metalici au avut drept scop să ilustreze faptul că această clasă de combinații se caracterizează printr-un grad mare de complexitate.

7.5. PROPRIETĂȚI FIZICE

Dintre proprietățile fizice ale oxizilor metalici, punctele de topire (fig. 7.7) se pretează în cea mai mare măsură la o prezentare generală, care să cuprindă oxizii tuturor elementelor cu caracter metalic, ceea ce se va încerca în cele ce urmează.

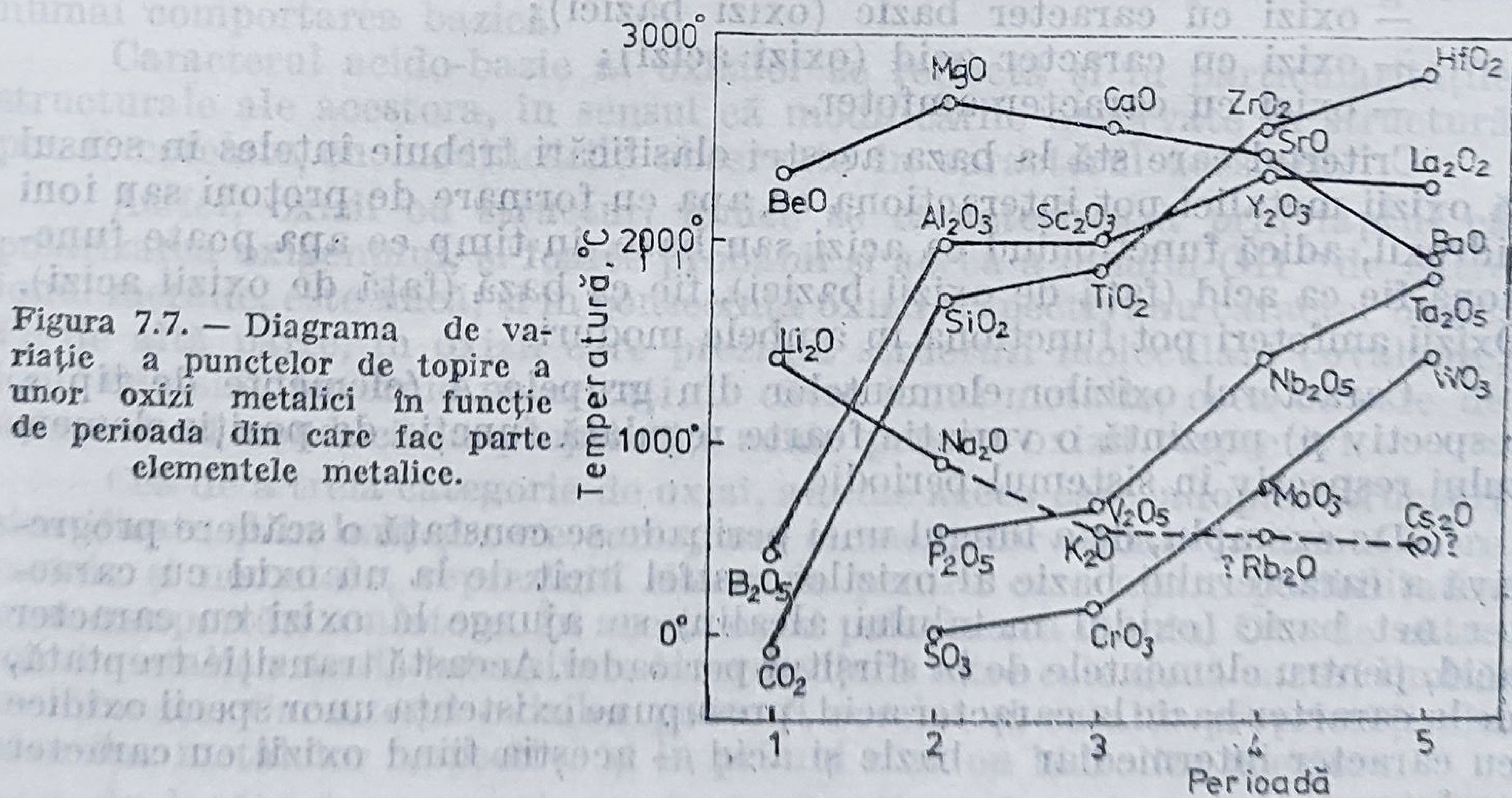


Figura 7.7. — Diagrama de variație a punctelor de topire a unor oxizi metalici în funcție de perioada din care fac parte elementele metalice.

Apreciind în general comportarea oxizilor metalici din acest punct de vedere se poate spune că aceștia sînt substanțe mai mult sau mai puțin greu fuzibile. Relativ puțini oxizi metalici constituie o excepție în acest

sens — şi anume este vorba de oxizii corespunzători stărilor de oxidare superioare ale unor metale, caracterizaţi prin structuri moleculare asemănătoare oxizilor nemetalelor, de exemplu Mn_2O_7 (lichid în condiţii normale), RuO_4 (p.t. 25°C), OsO_4 (p.t. 41°C), etc.

O examinare mai atentă a variaţiei punctelor de topire ale oxizilor, corespunzători valenţei de grupă a elementelor în perioadă şi grupă, permite aprecierea efectului produs de schimbarea în natura interacţiei metal-oxigen asupra acestei constante. Din examinarea diagramelor reprezentate în figura 7.7, care indică variaţia punctelor de topire pentru o serie de oxizi metalici se desprind cîteva tendinţe, dintre care pot fi menţionate următoarele :

— punctele de topire ale oxizilor elementelor din grupa I A, respectiv II A scad în grupă cu n;

— punctele de topire ale oxizilor elementelor din gupele III B, IV B, V B şi VI B cresc în grupă cu n. Creşterea cea mai pronunţată se constată la oxizii care corespund celei mai înalte stări de oxidare a metalului.

O interpretare a variaţiilor observate ar fi aceea că în oxizii elementelor din grupele I, respectiv II A, polaritatea legăturii se modifică puţin în grupă, în timp ce energia de reţea scade în acelaşi sens. Pentru oxizii elementelor din grupele III B — VI B, polaritatea legăturii creşte în grupă cu n.

7.6. PROPRIETĂŢI CHIMICE

7.6.1. GENERALITĂŢI

Un alt criteriu după care se poate face o clasificare a oxizilor şi care se referă la proprietăţile lor chimice este comportarea faţă de apă, pe baza căreia oxizii metalici pot fi grupaţi în trei categorii şi anume :

— oxizi cu caracter bazic (oxizi bazici);
— oxizi cu caracter acid (oxizi acizi);
— oxizi cu caracter amfoter.

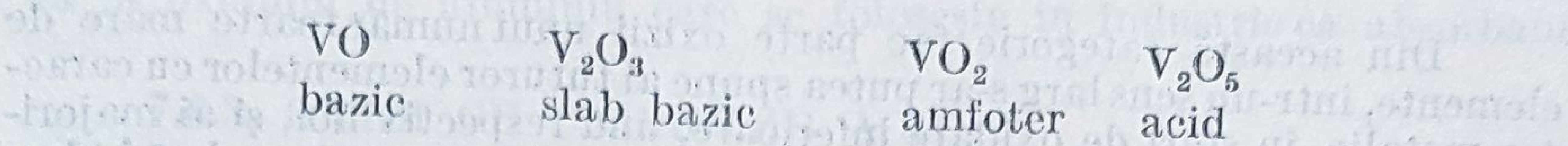
Criteriul care stă la baza acestei clasificări trebuie înţeles în sensul că oxizii metalici pot interacţiona cu apa cu formare de protoni sau ioni hidroxil, adică funcţionînd ca acizi sau baze, în timp ce apa poate funcţiona fie ca acid (faţă de oxizii bazici), fie ca bază (faţă de oxizii acizi). Oxizii amfoteri pot funcţiona în ambele moduri.

Caracterul oxizilor elementelor din grupele A (elemente de tip s, respectiv p) prezintă o variaţie foarte regulată funcţie de poziţia elementului respectiv în sistemul periodic.

De exemplu, de-a lungul unei perioade se constată o scădere progresivă a caracterului bazic al oxizilor, astfel încît de la un oxid cu caracter net bazic (oxidul metalului alcalin) se ajunge la oxizi cu caracter acid, pentru elementele de la sfîrşitul perioadei. Această tranziţie treptată, de la caracter bazic la caracter acid, presupune existenţa unor specii oxidice cu caracter intermediar — bazic şi acid — aceştia fiind oxizi cu caracter amfoter.

Pentru oxizii unui metal tranziţional dat, în diversele lui stări de oxidare, se constată de asemenea o variaţie regulată a caracterului acestuia în sensul accentuării funcţiei acide a oxidului cu creşterea stării de

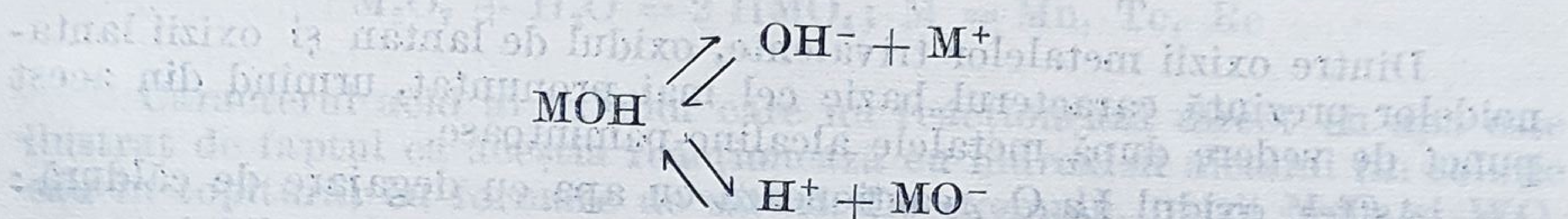
oxidare a elementului considerat. Acest lucru poate fi ilustrat de oxizii vanadiului :



VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
bazic	slab bazic	amfoter	acid

Aceeași variație se constată și la oxizii altor metale tranziționale, de exemplu oxidul inferior al manganului, MnO, are caracter puternic bazic, în timp ce oxidul superior Mn_2O_7 este anhidrida unui acid foarte puternic.

Elementele ai căror oxizi prezintă caracter amfoter se găsesc situate în sistemul periodic în regiunea de limită între elementele cu caracter metalic și nemetalic. O interpretare cantitativă a caracterului amfoter al oxizilor, în sensul unei corelări stricte a acestei comportări cu anumite particularități ale ionului metalic, este în general dificilă. Acest lucru este o consecință a faptului că echilibrele amfotere reprezentate în mod foarte general prin ecuații de forma :



$$MOH \rightleftharpoons OH^- + M^+$$
$$MOH \rightleftharpoons H^+ + MO^-$$

sînt în realitate mult mai complexe decît indică aceste ecuații. Atît anionul cît și cationul formează cu apa și cu ionul OH^- o serie de specii complexe și participă la procese de polimerizare, ceea ce complică tratarea echilibrului respectiv.

Din punct de vedere calitativ însă, caracterul amfoter al oxizilor, respectiv al hidroxizilor, reprezentat prin ecuațiile de disociere acidă și bazică, poate fi corelat cu interacția de polarizare metal-OH. Astfel, un caracter amfoter este de așteptat să apară în sistemele în care polarizarea grupării OH de către cationul M^+ nu este nici foarte puternică pentru a determina o comportare acidă, nici foarte slabă pentru a genera numai comportarea bazică.

Caracterul acido-bazic al oxizilor se reflectă și în particularitățile structurale ale acestora, în sensul că modificările observate în structură pot fi corelate cu modificările observate în caracterul acestora.

Astfel, oxizii cu structuri ionice se caracterizează prin faptul că polarizarea oxigenului, și foarte probabil și aceea a ionului OH^- de către ionul metalic, este mică, și în consecință oxizii respectivi au caracter bazic. Pe de altă parte, în oxizii care prezintă structuri moleculare covalente, ionii O^{2-} sînt puternic polarizați de către ionul metalic, ceea ce este de așteptat să conducă la proprietăți acide pentru oxizii respectivi.

Cea de a treia categorie de oxizi, anume aceea care adoptă structuri stratificate și în lanț și care corespund elementelor situate la limită între metale și nemetale, reprezintă sistemele pentru care apare posibilitatea unei comportări amfotere. În acești oxizi polarizarea ionului O^{2-} de către ionul metalic este de intensitate intermediară între cele două cazuri limită menționate. Caracterul oxizilor poate fi corelat și cu alte proprietăți ale sărurilor metalelor respective și în primul rînd cu hidroliza acestora.

În legătură cu aceasta se poate menționa faptul că sărurile corespunzătoare oxizilor bazici nu hidrolizează și că proprietatea sărurilor unui element dat, de a hidroliza, variază cu starea de oxidare a acestuia în același sens în care variază și caracterul acid-bazic al oxizilor respectivi.

7.6.2. OXIZI BAZICI

Din această categorie fac parte oxizii unui număr foarte mare de elemente, într-un sens larg s-ar putea spune ai tuturor elementelor cu caracter metalic, în stări de oxidare inferioare, unu respectiv doi, şi ai majorităţii elementelor trivalente, pentru care este caracteristic faptul că hidroxizii lor au caracter bazic.

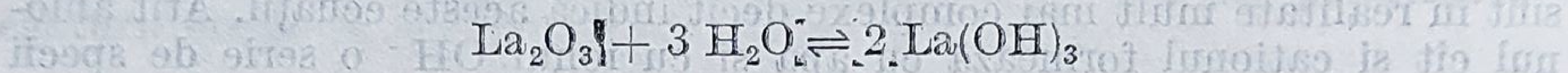
Dintre oxizii bazici numai aceia ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, cele mai active elemente din punct de vedere chimic, se combină cu apa cu formarea hidroxizilor respectivi MOH şi $M(OH)_2$ uşor solubili. Această reacţie se explică prin faptul că ionii O^{2-} prezenţi în reţelele cristaline ale acestor oxizi, nu sînt stabili în soluţie apoasă şi reacţionează cu apa conform reacţiei :



$$O^{2-} + H_2O = 2\,OH^- \quad K > 10^{22}$$

Dintre oxizii metalelor trivalente, oxidul de lantan şi oxizii lantanoidelor prezintă caracterul bazic cel mai pronunţat, urmînd din acest punct de vedere după metalele alcalino-pămîntoase.

Astfel, oxidul La_2O_3 reacţionează cu apa cu degajare de căldură :



$$La_2O_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,La(OH)_3$$

Hidroxidul $La(OH)_3$ este o bază foarte puternică, deplasează amoniacul din compuşii lui la cald şi absoarbe CO_2.

Caracterul bazic al oxidului La_2O_3 este aşa de pronunţat încît chiar după calcinare — condiţii în care alţi oxizi devin mai puţin reactivi acesta reacţionează cu acizii ; se constată însă o atenuare a proprietăţilor bazice. Majoritatea oxizilor bazici nu reacţionează direct cu apa ; hidroxizii respectivi se pot obţine prin acţiunea alcaliilor asupra sărurilor metalelor.

Dacă numărul oxizilor bazici care reacţionează direct cu apa este foarte limitat, marea majoritate a acestora reacţionează cu acizii, cu formare de săruri. În legătură cu această proprietate a oxizilor merită să fie menţionată o comportare de care se face foarte frecvent uz, şi anume că după o calcinare puternică, unii oxizi, de exemplu Al_2O_3, Cr_2O_3, ca şi o serie de oxizi inferiori, nu mai pot fi aduşi în soluţie prin tratare cu acizi. Această comportare poate fi corelată cu procesul intim de obţinere al oxizilor respectivi.

Obţinerea Al_2O_3 — sau în general a oricărui oxid de forma M_2O_3 — din hidroxidul respectiv $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ are loc prin pierderea moleculelor de apă în mod gradat şi convertirea oxidului hidratat la oxoderivaţi şi în final la Al_2O_3.

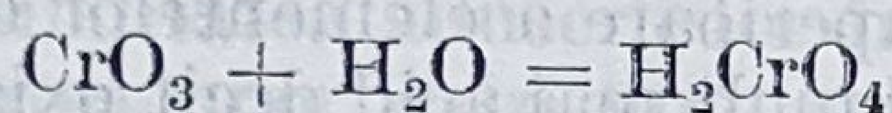
Mecanismul deshidratării este foarte complex şi produşii obţinuţi au proprietăţi diferite, funcţie de condiţiile deshidratării şi de natura substanţei de la care s-a plecat. Unii din aceşti produşi sînt activi din punct de vedere chimic şi sînt uşor aduşi în soluţie de acizi şi alcalii, alţii dimpotrivă sînt inactivi din punct de vedere chimic şi nu pot fi solubilizaţi prin tratare cu acizi. Aceşti oxizi pot fi aduşi în soluţie prin topire cu alcalii sau cu $KHSO_4$, condiţii în care aceştia trec în soluţie sub formă de hidroxosăruri sau de alaun — ultimul proces bazîndu-se pe funcţia

bazică a oxidului Al_2O_3. Prin deshidratarea hidroxidului de aluminiu în condiții blînde, la temperaturi relativ joase, se obține o modificație „activă" a oxidului de aluminiu care se folosește în industrie ca absorbant.

7.6.3. OXIZI CU CARACTER ACID

În această categorie sînt cuprinși în general oxizii nemetalelor ca și oxizii metalelor corespunzători stărilor de oxidare superioare ale acestora. De exemplu, prezintă caracter acid oxizii de forma M_2O_5 ($M = V$, Nb, Ta), MO_3 ($M = Cr$, Mo, W), M_2O_7 ($M = Mn$, Tc, Re) și OsO_4.

Un număr mare de oxizi acizi se combină direct cu apa, cu formarea acizilor respectivi:



$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$



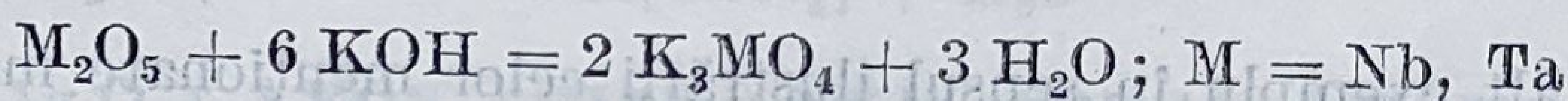
$$M_2O_7 + H_2O = 2\,HMO_4; \quad M = Mn,\ Tc,\ Re$$

Caracterul acid al oxizilor care nu reacționează direct cu apa este ilustrat de faptul că aceștia reacționează cu hidroxizii alcalini (în soluție sau în topitură) cu formare de săruri. De exemplu, oxizii MoO_3 și WO_3 greu solubili în apă reacționează cu alcaliile:



$$MO_3 + 2\,KOH = K_2MO_4 + H_2O; \quad M = Mo,\ W$$

în timp ce oxizii Nb_2O_5, respectiv Ta_2O_5, practic insolubili în apă, reacționează cu alcaliile în topitură:



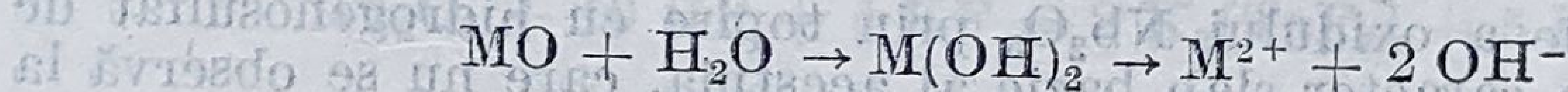
$$M_2O_5 + 6\,KOH = 2\,K_3MO_4 + 3\,H_2O; \quad M = Nb,\ Ta$$

7.6.4. OXIZI CU CARACTER AMFOTER

După cum s-a menționat, există o a treia categorie de oxizi, cu caracter amfoter, care, în funcție de pH-ul soluției, pot să manifeste atît caracter acid cît și caracter bazic, conform reacțiilor:



$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2 \rightarrow 2\,H^+ + MO^{2-}$$



$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2\,OH^-$$

Speciile ionice astfel formate fixează molecule de apă sau ionii OH^- conducînd la specii complexe mai mult sau mai puțin complicate.

Un alt mod de a defini comportarea amfoteră a unui oxid greu solubil este capacitatea acestuia de a reacționa atît cu bazele puternice cît și cu acizii puternici, în ambele cazuri cu formare de săruri. Pentru oxidul ZnO această comportare poate fi ilustrată prin ecuațiile:



$$ZnO + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$



$$ZnO + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

În ceea ce privește starea de oxidare a unui metal tranzițional, dat pentru care oxidul manifestă comportare amfoteră, se constată următoarele tendințe generale :

— de-a lungul unei serii de metale tranziționale, starea de oxidare la care apare caracterul amfoter al oxizilor scade cu Z ;

— în cea de a doua și a treia serie de metale tranziționale comportarea amfoteră apare la oxizi corespunzători unor stări de oxidare mai înalte decît în prima serie.

Prima tendință ar putea fi atribuită faptului că spre sfîrșitul seriilor de metale tranziționale, cationii manifestă o acțiune polarizantă mai puternică și în consecință caracterul acid al oxizilor corespunzători stărilor de oxidare inferioare ale acestor elemente devine în mod progresiv mai accentuat. Cea de a doua tendință s-ar putea explica pe baza faptului că oxizii corespunzători valenței superioare a elementelor din prima serie se caracterizează printr-un caracter mult mai acid decît oxizii corespunzători elementelor din cea de a doua, respectiv a treia serie, ceea ce este echivalent cu a spune că în grupă, caracterul acid al oxizilor descrește cu n.

Astfel, în prima serie de metale tranziționale, starea de oxidare la care oxizii prezintă caracter amfoter variază după cum urmează : la elementele Ti, V, Cr, Mn acesta se constată la oxizii de forma MO_2 ; la elementele Co, Ni, comportarea amfoteră pare să fie asociată cu starea de oxidare III, în timp ce pentru Cu, caracterul amfoter este caracteristic oxidului de forma CuO. Această variație a caracterului amfoter poate fi corelată și cu modificările care apar în structura oxizilor respectivi. Pentru elementele din celelalte serii de metale tranziționale, caracterul amfoter apare la oxizii corespunzători unor stări de oxidare superioare, de exemplu la oxizii de forma MO_3, pentru molibden și wolfram, respectiv la oxidul Au_2O_3.

Un alt exemplu în sensul ilustrării celor menționate mai sus este acela referitor la comportarea dioxizilor elementelor Ti, Zr, Hf și Th, pentru care tetravalența reprezintă starea de oxidare maximă. Astfel, dacă la TiO_2 predomină proprietățile acide, iar ThO_2 posedă caracter pronunțat bazic, dioxizii ZrO_2 și HfO_2 prezintă atît proprietăți bazice cît și acide.

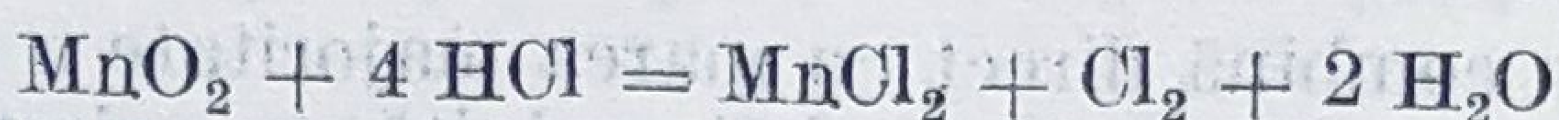
De asemenea, oxizii de forma M_2O_5 ai elementelor V, Nb, Ta, se încadrează prin comportarea lor generală — solubilizare în soluții alcaline — V_2O_5, sau prin topire cu hidroxizi sau carbonați alcalini-Nb_2O_5 respectiv Ta_2O_5, în categoria oxizilor acizi. Cu toate acestea, posibilitatea aducerii în soluție a oxidului Nb_2O_5 prin topire cu hidrogenosulfat de sodiu, reflectă un caracter slab bazic al acestuia, care nu se observă la oxidul V_2O_5.

În afara oxizilor menționați în această categorie pot fi cuprinși de asemenea oxizii unor elemente de tip s respectiv p, și anume BeO, Al_2O_3, SnO, PbO, SnO_2, PbO_2.

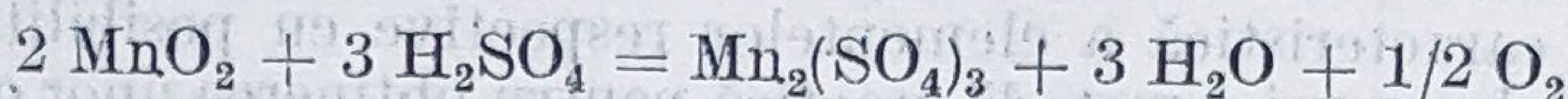
Includerea dioxizilor MnO_2 și PbO_2 în categoria oxizilor amfoteri impune cîteva precizări. Caracterul acid al dioxidului de mangan este pus în evidență prin proprietatea acestuia de a forma compuși de tipul $MO \cdot nMnO_2$ — foarte probabil oxizi micști — prin reacție în topitură cu oxizi bazici sau cu alcalii.

Cu toate acestea, în reacția cu acizii, MnO_2 nu conduce la formarea ionului Mn^{4+} hidratat, ci acesta funcționează ca oxidat, specia ionică

stabilizată în urma acestui proces fiind Mn(II), respectiv Mn(III) funcție de natura acidului folosit, după cum indică reacțiile :



$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

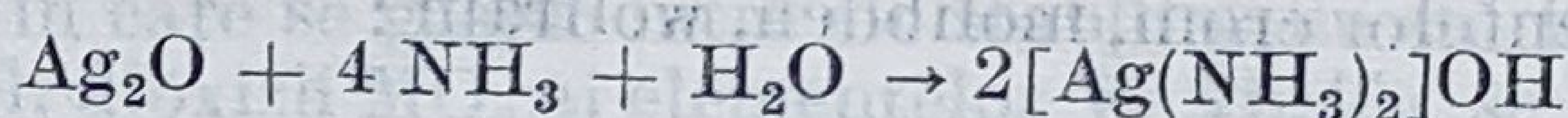


$$2\,MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O + 1/2\,O_2$$

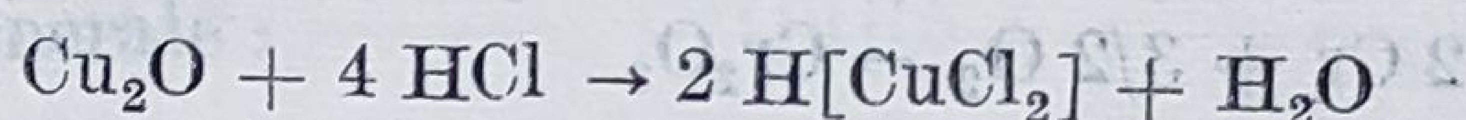
Această comportare care se întîlnește și la dioxidul PbO_2 este atribuită stabilității reduse a speciilor M(IV) în soluție apoasă comparativ cu stabilitatea lor în stare solidă sub formă de MO_2.

Un alt aspect al comportării chimice generale a oxizilor metalici, legat într-o oarecare măsură de problema discutată mai sus este acela referitor la posibilitatea aducerii lor în soluție. După cum s-a menționat deja, solubilizarea unor oxizi greu solubili în apă se poate realiza, folosind soluția unui acid sau a unei baze, funcție de caracterul oxidului considerat.

Pentru oxizii care nu pot fi aduși în soluție în acest mod se poate apela la alte proprietăți ale metalelor respective și în primul rînd la proprietatea acestora de a forma combinații complexe. În urma unui astfel de proces de complexare oxidul metalic poate fi transformat, dacă ligandul este bine ales, într-o combinație complexă ușor solubilă și stabilă. Pe formarea unor astfel de specii complexe se bazează aducerea în soluție a oxizilor de Cu, Ag în prezență de NH_3, CN^- și alte specii care pot funcționa ca liganzi :



$$Ag_2O + 4\,NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

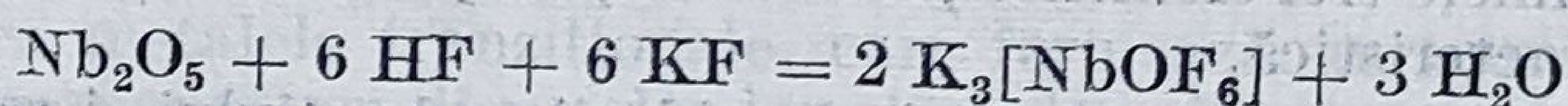


$$Cu_2O + 4\,HCl \rightarrow 2\,H[CuCl_2] + H_2O$$

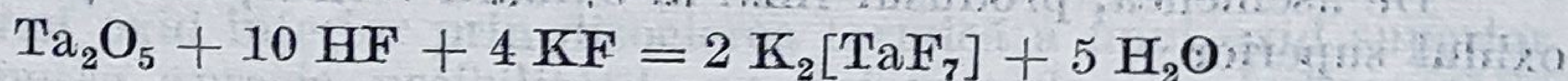


$$Ag_2O + 4\,KCN + H_2O \rightarrow 2\,K[Ag(CN)_2] + 2\,KOH$$

În același mod se explică posibilitatea aducerii în soluție a unor oxizi superiori cu caracter acid cum sînt Nb_2O_5 și Ta_2O_5, practic insolubili în apă și acizi cu excepția acidului fluorhidric. Prin tratarea acestora cu HF în prezența de KF au loc reacțiile :



$$Nb_2O_5 + 6\,HF + 6\,KF = 2\,K_3[NbOF_6] + 3\,H_2O$$



$$Ta_2O_5 + 10\,HF + 4\,KF = 2\,K_2[TaF_7] + 5\,H_2O$$

Această comportare se explică prin faptul că ionul fluorură este un ligand foarte caracteristic pentru speciile M(V) (M = Nb, Ta), combinațiile complexe solubile astfel formate fiind deosebit de stabile.

În același mod se explică faptul că dioxizii elementelor Ti, Zr, Hf, greu solubili în apă și acizi, pot fi aduși în soluție prin tratare cu HF.

7.7. METODE GENERALE DE OBȚINERE A OXIZILOR

Cea mai simplă metodă de obținere a oxizilor metalici este aceea care se bazează pe reacția directă dintre componente. Un număr mare de oxizi metalici se pot obține pe această cale, în condiții care variază în

limite relativ mari, funcție de natura metalului, de la temperatura camerei (metalele alcaline), la temperaturi mai mult sau mai puțin ridicate — metalele tranziționale.

Deși oxigenul se combină direct cu marea majoritate a elementelor cu caracter metalic, această reacție trebuie privită în primul rînd ca o proprietate caracteristică a elementelor respective cu posibilitatea de a deveni în unele cazuri o metodă practică pentru obținerea unor oxizi metalici. Astfel, deși metalele alcaline se caracterizează printr-o foarte mare afinitate pentru oxigen, produsul reacției de combinare nu este oxidul normal M_2O decît în cazul litiului; sodiul conduce în aceste condiții la peroxid, iar metalele alcaline mai grele la superoxizi.

Datorită acestui fapt obținerea oxizilor normali ai acestor elemente se realizează prin alte metode. Metalele alcalino-pămîntoase se combină de asemenea relativ ușor cu oxigenul conform reacției :



$$M + 1/2\,O_2 \rightarrow MO$$

Reacția de combinare directă cu oxigenul poate reprezenta o metodă de obținere și pentru o serie de oxizi ai metalelor tranziționale ca de exemplu MO_2 (Ti, Zr, Hf), M_2O_5 (V, Nb, Ta), Cr_2O_3, OsO_4, ZnO, CdO, etc.

În legătură cu posibilitatea obținerii oxizilor pe această cale merită să fie reținut faptul că produsul final al combinării unui metal tranzițional cu oxigenul este oxidul corespunzător celei mai stabile stări de oxidare a elementului respectiv. Acest lucru poate fi ilustrat de comportarea față de oxigen a elementelor crom, molibden, wolfram :



$$2\,Cr + 3/2\,O_2 \rightarrow Cr_2O_3$$



$$Mo(W) + 3/2\,O_2 \rightarrow Mo\,O_3(WO_3)$$

În alte cazuri, cum este acela al elementelor din grupa V B, toate cele trei elemente, vanadiu, niobiu și tantal, se combină cu oxigenul la temperaturi ridicate cu formarea oxizilor superiori M_2O_5. Diferența observată în comportarea elementelor considerate poate fi atribuită faptului că pentru ultimele trei elemente pentavalența reprezintă starea de oxidare cea mai caracteristică.

De asemenea, produsul final al oxidării techneţiului și reniului este oxidul superior :



$$2Tc(Re) + 7/2\,O_2 \rightarrow Re_2O_7(Tc_2O_7)$$

în timp ce în urma reacției cu oxigenul, manganul formează un oxid inferior în care starea de oxidare a manganului poate varia în funcție de temperatură, dar fără să depășească tetravalența.

În stare fin divizată osmiul reacționează relativ ușor cu oxigenul pentru a forma oxidul OsO_4; Ru reacționează la temperatură ridicată cu formarea dioxidului RuO_2, în timp ce Fe formează în aceste condiții un oxid sau oxihidroxid care conține fier (III).

Pentru metalele ai căror oxizi superiori nu pot fi obținuți prin combinare directă sînt indicate o serie de alte metode, care folosesc ca materie primă o combinație a acestora în starea de oxidare respectivă. De

exemplu, trioxidul de crom se poate obține prin acțiunea acizilor concentrați asupra cromaților:



$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

iar oxidul superior al manganului, Mn_2O_7, printr-o reacție asemănătoare:



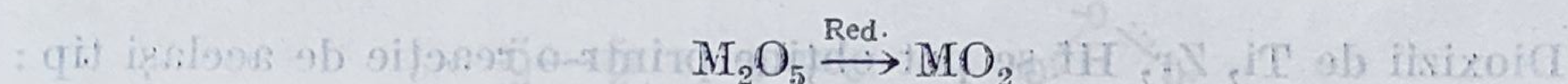
$$2\,KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Tetraoxidul de ruteniu, RuO_4, se poate obține numai prin oxidarea compușilor acestui element în stări de oxidare inferioare folosind oxidanți puternici cum sînt: $KMnO_4$, HIO_4, $KBrO_3$ etc.

O altă metodă relativ simplă pentru obținerea oxizilor, în special a celor inferiori, constă în reducerea oxizilor superiori. În legătură cu posibilitatea de aplicare a acestei metode se menționează următoarele:

— natura reducătorului și condițiile de temperatură la care trebuie condusă reacția se aleg în funcție de starea de oxidare care se urmărește să se realizeze prin reducere. În acest sens, se precizează faptul că toți cei trei oxizi inferiori ai vanadiului, VO_2, V_2O_3, respectiv VO, se pot obține folosind ca materie primă oxidul superior V_2O_5, dar în condiții de temperatură diferite și cu reducători diferiți. O reducere blîndă a V_2O_5 prin topire, de exemplu, cu acid oxalic conduce la VO_2; folosind ca reducător H_2 sau CO, V_2O_5 este redus la V_2O_3; în condiții mai energice la 1700°C, reducerea pentaoxidului cu H_2 conduce la oxidul inferior VO;

— reducătorul folosit în obținerea unui oxid inferior se alege pe baza raportului în care se găsesc între ele stabilitățile stărilor de oxidare implicate. Astfel, dioxizii MO_2 ai elementelor V, Nb, Ta se pot obține pe baza reacției generale:

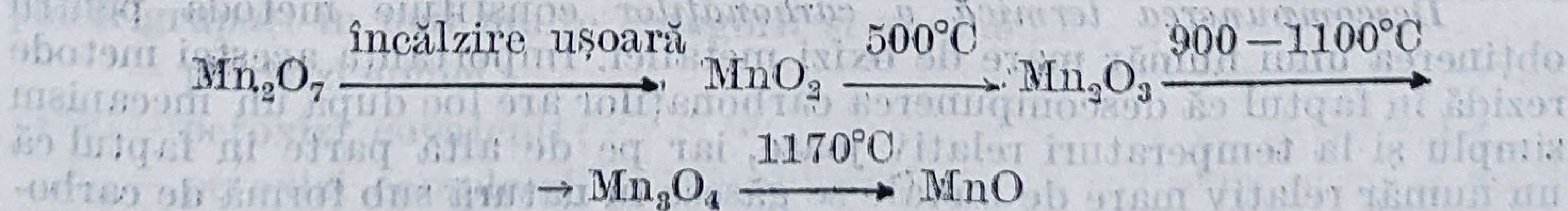


$$M_2O_5 \xrightarrow{\text{Red.}} MO_2$$

în timp ce dioxidul de vanadiu se obține printr-o reducere blîndă a V_2O_5 (de exemplu prin topire cu acid oxalic), reducerea celorlalți pentaoxizi se realizează în condiții mult mai energice cu reducători mai puternici cum sînt hidrogenul pentru Nb_2O_5, respectiv magneziul pentru Ta_2O_5; comportarea este determinată de stabilitatea mai mare a stării de oxidare superioare pentru ultimile două elemente.

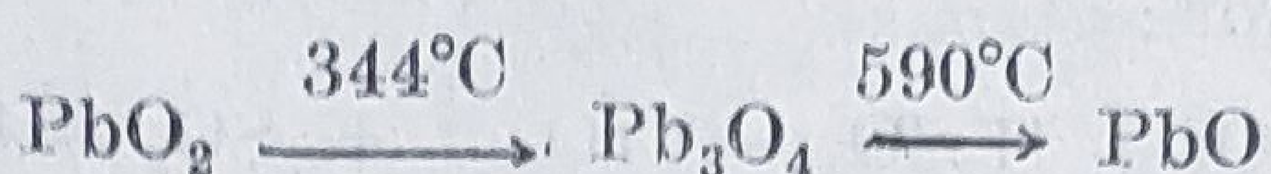
Pentru metalele tranziționale, care formează un număr mai mare de oxizi corespunzători diverselor lor stări de oxidare, există posibilitatea obținerii unui oxid inferior prin disocierea termică a unui oxid superior. Pentru a putea aprecia posibilitățile acestei metode este indicat să se menționeze faptul că stabilitatea termică a oxizilor unui astfel de element variază în funcție de natura acestuia, în sensul că la temperaturi foarte ridicate specia oxidică stabilă este aceea căreia îi corespunde conținutul minim de oxigen.

Considerînd pentru exemplificare oxizii pe care îi formează manganul, echilibrele care se stabilesc în funcție de temperatură în aceste sisteme pot fi reprezentate schematic în modul următor:



$$Mn_2O_7 \xrightarrow{\text{încălzire ușoară}} MnO_2 \xrightarrow{500^\circ C} Mn_2O_3 \xrightarrow{900-1100^\circ C} Mn_3O_4 \xrightarrow{1170^\circ C} MnO$$

În acelaşi mod se pot obţine şi alţi oxizi inferiori, de exemplu :



$$PbO_2 \xrightarrow{344°C} Pb_3O_4 \xrightarrow{590°C} PbO$$



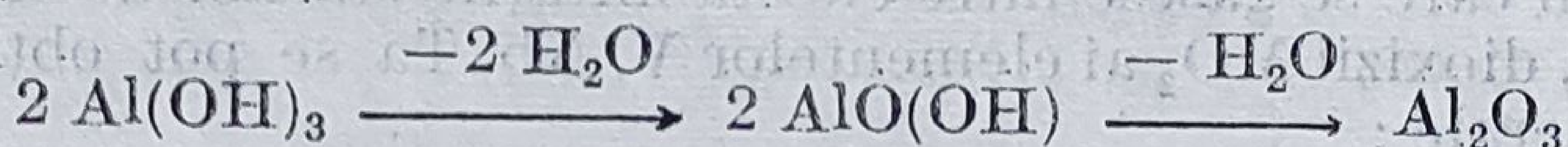
$$CuO \xrightarrow{1200°C} Cu_2O$$

Pe lîngă metodele menţionate pentru oxizii corespunzători stărilor de oxidare inferioare, literatura indică o varietate relativ mare de metode cu caracter general fără ca aceasta să însemne că nu există şi metode speciale pentru obţinerea unor oxizi.

Aceste metode se bazează în general pe descompunerea termică a compuşilor care conţin componente uşor volatile. Din această categorie fac parte : hidroxizii, carbonaţii, azotaţii, oxalaţii etc. Sulfaţii metalelor sînt mai puţin indicaţi în acest scop datorită stabilităţii lor termice mai mari.

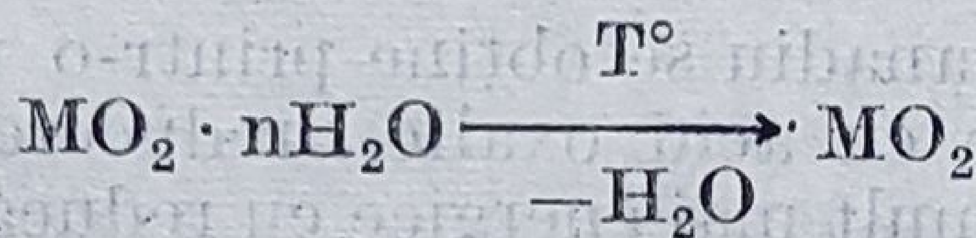
Descompunerea termică a hidroxizilor reprezintă una dintre metodele de obţinere frecvent folosite, aplicabilă atît pentru obţinerea oxizilor inferiori cît şi a celor superiori. Nu se pot obţine pe această cale oxizii metalelor alcaline cu excepţia Li_2O, datorită stabilităţii mari a hidroxizilor respectivi (cu excepţia LiOH); hidroxizii metalelor alcaline se volatilizează la încălzire fără deshidratare.

Un exemplu cu implicaţii practice importante este ilustrat de reacţia de obţinere a oxidului Al_2O_3 :



$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow{-2\ H_2O} 2\ AlO(OH) \xrightarrow{-H_2O} Al_2O_3$$

Dioxizii de Ti, Zr, Hf se pot obţine printr-o reacţie de acelaşi tip :



$$MO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow[-H_2O]{T°} MO_2$$

Pentru unele metale „nobile", ai căror hidroxizi sînt foarte puţin stabili, descompunerea acestora poate avea loc chiar în mediul de formare (în condiţii de temperatură variind uşor de la un element la altul). Altfel spus pentru elementele respective formarea oxizilor are loc în condiţiile în care ar fi de aşteptat să se formeze hidroxizii ; comportări de acelaşi tip pot fi ilustrate de reacţiile :



$$2\ AgNO_3 + 2\ KOH = Ag_2O + 2\ KNO_3 + H_2O$$



$$HgCl_2 + 2\ KOH = HgO + 2\ KCl + H_2O$$

În acelaşi mod se comportă şi $Cu(OH)_2$ care printr-o uşoară încălzire în mediul de formare conduce la CuO.

Descompunerea termică a carbonaţilor constituie metoda pentru obţinerea unui număr mare de oxizi metalici. Importanţa acestei metode rezidă în faptul că descompunerea carbonaţilor are loc după un mecanism simplu şi la temperaturi relativ joase, iar pe de altă parte în faptul că un număr relativ mare de metale se găsesc în natură sub formă de carbo-

nați. Nu pot fi obținuți pe această cale oxizii metalelor alcaline datorită stabilității mari a carbonaților lor. Descompunerea carbonaților :

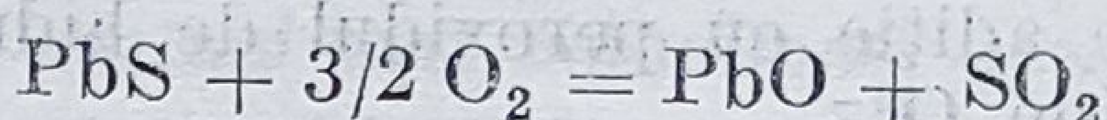


$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$$

reprezintă metoda de obținere a multor oxizi metalici dintre care trebuie menționați în primul rînd MgO, CaO, SrO, BaO ca și oxizii unor metale tranziționale divalente.

În unele cazuri, cînd stabilitatea oxidului format o impune, descompunerea termică trebuie efectuată în absența oxigenului în atmosferă inertă (este cazul oxizilor MnO, FeO, etc.).

O altă metodă de obținere este prăjirea sulfurilor :

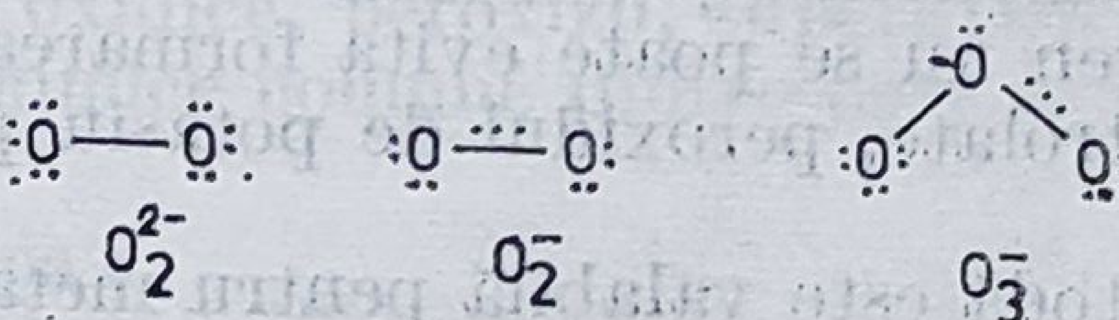


$$PbS + 3/2\ O_2 = PbO + SO_2$$

a cărei importanță rezidă în faptul că sulfurile reprezintă minerale ale unor elemente.

7.8. PEROXIZI, SUPEROXIZI, OZONIDE

Pe lîngă oxizii simpli discutați în capitolul anterior, pentru care este caracteristică prezența anionului O^{2-}, unele elemente cu caracter metalic formează și alte specii oxidice și anume : peroxizi, superoxizi și ozonide, care conțin anionii O_2^{2-}, O_2^-, respectiv O_3^-. Structura electronică a acestor specii ionice poate fi reprezentată schematic în modul următor :



Proprietatea de a forma astfel de oxizi este în general caracteristică metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase grele ; peroxizii pe care alte elemente îi formează fiind foarte puțin stabili.

După cum se știe, produsul reacției de combinare a metalelor alcaline cu oxigenul nu este oxidul normal, M_2O, decît în cazul litiului ; sodiul conduce în aceste condiții la peroxid, Na_2O_2, iar metalele alcaline mai grele la superoxizi, MO_2. Diferența în comportare este atribuită stabilității rețelei cristaline a oxidului respectiv. Pentru Li^+, cationul cel mai puțin voluminos, o rețea cristalină stabilă se realizează numai cu ionul O^{2-} caracterizat prin cel mai mic volum în oxidul Li_2O. Cu creșterea volumului ionic al cationului stabilitatea peroxidului, respectiv a superoxidului față de aceea a oxidului, crește.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai reprezentative aspecte ale chimiei acestor compuși.

Peroxizi. După natura lor peroxizii elementelor cu caracter metalic pot fi grupați în mai multe categorii și anume :

— peroxizi ionici ;
— peroxizi covalenți ;
— peroxizi complecși.

Deşi aceste categorii de peroxizi nu sînt foarte clar delimitate, trecerea de la un tip de compus la altul avînd un caracter progresiv, peroxizii metalelor alcaline şi ai metalelor alcalino-pămîntoase grele, pot fi cuprinşi în categoria peroxizilor ionici, cei ai elementelor din grupele I B şi II B (CuO_2, ZnO_2, CdO_2, HgO_2) în categoria peroxizilor covalenţi, în timp ce unele metale tranziţionale din grupele III—VIII B (de ex. Cr, Ti, V etc) formează peroxizi complecşi.

Peroxizii se cunosc atît în stare anhidră cît şi sub formă de cristalohidraţi. Din ultima categorie se menţionează octahidraţii : $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ respectiv $MO_2 \cdot 8\,H_2O$ (M = Ca, Sr, Ba) care reprezintă o grupă de compuşi bine definiţi, relativ stabili ca şi o serie de dihidraţi şi anume $Na_2O_2 \cdot 2\,H_2O$ respectiv $K_2O_2 \cdot 2\,H_2O$ mai puţin stabili.

O proprietate caracteristică peroxizilor ionici este capacitatea lor de a forma compuşi de adiţie cu peroxidul de hidrogen, una sau două molecule de H_2O_2 per ion O_2^{2-}.

Dintre metodele de obţinere a peroxizilor în stare anhidră pot fi menţionate :

— acţiunea oxigenului asupra metalului, a oxidului, respectiv a hidroxidului ;

— descompunerea termică a superoxidului corespunzător ;

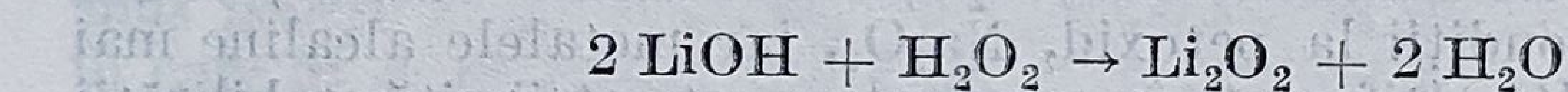
— oxidarea metalului (în amoniac lichid la temperatură joasă) cu oxigen ;

— reacţii implicînd peroxidul de hidrogen.

Prima metodă conduce la compuşi în stare pură în condiţiile în care la echilibru tensiunea de vapori a peroxidului este scăzută faţă de aceea a superoxidului corespunzător. Acest lucru limitează aplicarea metodei la obţinerea peroxizilor de sodiu, stronţiu şi bariu. Tensiunile de vapori ale superoxizilor de rubidiu şi cesiu sînt atît de scăzute încît la oxidarea metalului cu oxigen nu se poate evita formarea superoxidului. În condiţii foarte bine controlate, peroxidul de potasiu poate fi obţinut pe această cale.

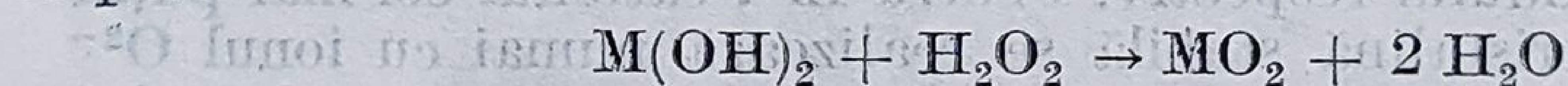
Cea de a doua metodă este valabilă pentru metalele care formează superoxizi în timp ce a treia poate fi aplicată numai la metalele solubile în amoniac lichid.

Ultima metodă este în general aplicată la obţinerea peroxidului de litiu şi a peroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase conform ecuaţiilor reacţiilor :



$$2\,LiOH + H_2O_2 \rightarrow Li_2O_2 + 2\,H_2O$$

respectiv



$$M(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MO_2 + 2\,H_2O$$

Cristalohidraţii peroxizilor se pot obţine în general din soluţii alcaline conţinînd ionul metalic respectiv şi peroxid de hidrogen sau în unele cazuri prin tratarea peroxidului anhidru cu apă sau vapori de apă.

Peroxizii de calciu, stronţiu şi bariu adoptă o structură de tip carbură de calciu. În condiţiile în care ionul peroxid O_2^{2-} este privit ca o unitate, structura peroxizilor de potasiu, rubidiu şi cesiu este foarte asemănătoare structurii de tip antifluorină.

Superoxizi. Se cunosc superoxizi de la metalele alcaline cu excepţia litiului şi de la metalele alcalino-pămîntoase grele.

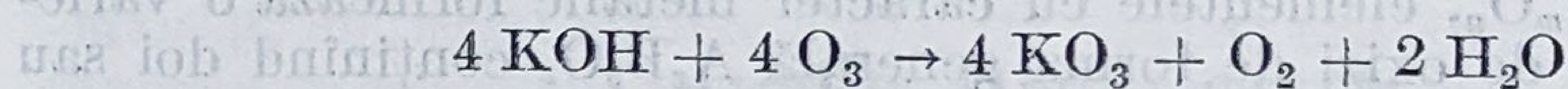
Dintre metodele generale de obținere a superoxizilor pot fi menționate :

— acțiunea oxigenului asupra metalului, oxidului sau peroxidului ;
— oxidarea metalului cu oxigen în amoniac lichid.

Superoxizii metalelor alcaline de stoichiometric MO_2 adoptă o structură de tip pirită (NaO_2) respectiv structura carburii de calciu (KO_2, RbO_2, CsO_2) (v. fig. 9.5 și 10.7).

Considerînd superoxizii metalelor alcaline drept specii ionice, modificarea structurală observată în trecerea de la superoxidul de sodiu la superoxizii celorlalte metale alcaline s-ar explica în modul următor : în condițiile în care ionii O_2^- (distanța O—O este 0,131 nm) sînt dispuși într-o rețea de tip carbură de calciu, contactele O_2^-/O_2^- pot fi evitate numai în prezența unor cationi mai voluminoși decît Na^+.

Ozonide. Se cunosc ozonide de la metalele alcaline cu excepția litiului. Se pot obține prin acțiunea ozonului asupra hidroxidului respectiv :



$$4\,KOH + 4\,O_3 \rightarrow 4\,KO_3 + O_2 + 2\,H_2O$$

urmată de extracția compusului cu amoniac lichid.

Proprietăți. Deși ionul peroxid, O_2^{2-}, nu prezintă absorbție în domeniul vizibil, peroxizii metalelor alcaline grele sînt colorați în special la temperaturi ridicate. Această comportare ar putea fi atribuită unei contaminări cu superoxid.

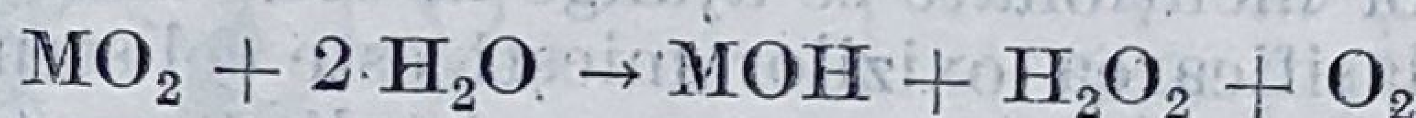
Datorită faptului că ionul superoxid, O_2^-, prezintă absorbție în domeniul vizibil, toți superoxizii sînt caracteristic colorați, de la galben la oranj.

Cele trei specii oxidice, peroxizii, superoxizii, ozonidele, prezintă o serie de proprietăți chimice comune dintre care se menționează în primul rînd :

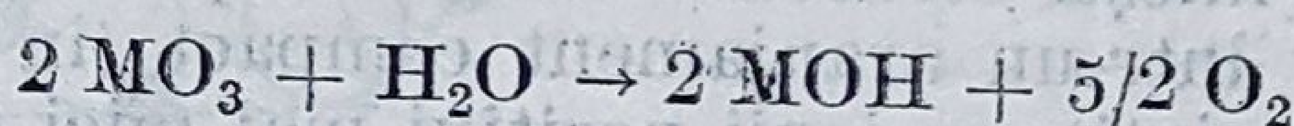
— reacția cu apa :



$$M_2O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MOH + H_2O_2$$

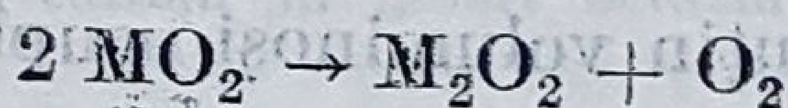


$$MO_2 + 2\,H_2O \rightarrow MOH + H_2O_2 + O_2$$

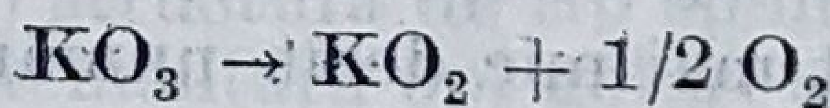


$$2\,MO_3 + H_2O \rightarrow 2\,MOH + 5/2\,O_2$$

— descompunerea termică :



$$2\,MO_2 \rightarrow M_2O_2 + O_2$$



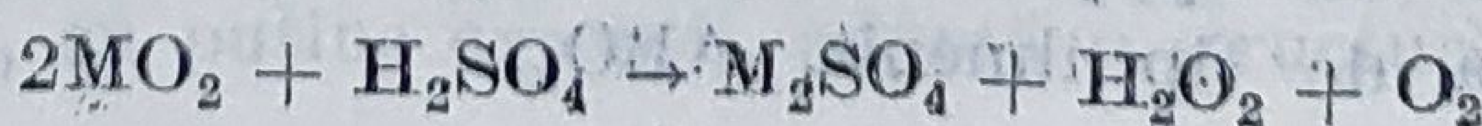
$$KO_3 \rightarrow KO_2 + 1/2\,O_2$$

Stabilitatea termică a peroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase crește puternic de la peroxidul de calciu la cel de bariu.

Peroxizii și superoxizii reacționează de asemenea cu acizii :



$$M_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + H_2O_2$$



$$2MO_2 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Peroxizii metalelor alcaline reacționează cu dioxidul de carbon cu degajare de oxigen :



$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 1/2\ O_2$$

reacție pe care se bazează împrospătarea aerului în spațiile închise.

Peroxizii, superoxizii și ozonidele sînt agenți oxidanți puternici, de exemplu substanțele organice sînt oxidate la carbonați, unele metale cum sînt cobalt, nichel, fier sînt oxidate la compuși corespunzători stării de oxidare maxime și anume Co(III), Ni(III), respectiv Fe(VI). Proprietățile oxidante ale peroxizilor cunosc numeroase alte aplicații practice.

7.9. OXIZI MICȘTI

Pe lîngă oxizii simpli conținind un singur tip de ioni metalici, de forma generală A_mO_n, elementele cu caracter metalic formează o varietate relativ mare de oxizi de forma generală $A_xB_yO_z$ conținînd doi sau mai mulți ioni metalici diferiți. Aceste specii sînt cuprinse în categoria oxizilor micști.

Pentru clasificarea acestor specii oxidice pot fi folosite drept criteriu stoichiometria oxizilor și structura lor cristalină.

Primul criteriu, foarte potrivit pentru clasificarea oxizilor simpli, este mai puțin indicat în cazul oxizilor micști, din următoarele considerente : în unele cazuri la aceeași formulă empirică (aceeași stoichiometrie) corespund mai mulți compuși care se deosebesc însă prin structura lor cristalină ca o consecință a naturii lor diferite. Astfel, de exemplu, compușii $CaCO_3$, $CaSiO_3$, respectiv $CaTiO_3$ răspund la aceeași formulă brută, ABO_3, dar prezintă structuri complet diferite, în sensul că numai în rețeaua cristalină a $CaTiO_3$ unitățile structurale sînt ionii individuali, în timp ce în ceilalți doi acestea sînt ioni poliatomici (CO_3^{2-}, finit, respectiv $(SiO_2)_n$, infinit).

Pe baza celor menționate se ajunge la concluzia că cel mai indicat criteriu pentru clasificarea oxizilor micști este cel structural. Pentru un număr mare de oxizi micști structura cristalină poate fi privită ca un ansamblu de ioni O^{2-} într-un aranjament compact (în care fiecare ion are 12 vecini mai apropiați), cu ionii pozitivi mai mici ocupînd interstițiile dintre aceștia. Cu toate acestea, pentru ionii pozitivi foarte voluminoși există posibilitatea ca aceștia să formeze cu ionii O^{2-} un aranjament compact, ionii pozitivi mai puțin voluminoși ocupînd spațiile tetraedrice, respectiv octaedrice (de exemplu hexaferite). Cînd numărul ionilor pozitivi cu volum redus este mult mai mic decît numărul pozițiilor disponibile, aceștia sînt adesea distribuiți statistic.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva clase de oxizi micști care adoptă structuri simple și în care nu se disting ioni complecși. Dintre acestea cele mai importante sînt :

— structura spinelică, AB_2O_4;
— structura de tip perowskit, ABO_3;
— structura de tip ilmenit, ABO_3.

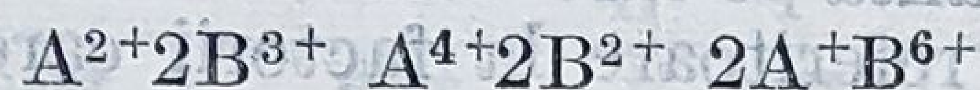
Se cunosc de asemenea oxizi micști, care adoptă alte rețele cristaline cum sînt NaCl, CaF_2, TiO_2, etc.

Structura cristalină pe care o adoptă un oxid mixt depinde de o serie de parametri dintre care pot fi menționați: dimensiunile ionice, electronegativitatea, temperatura, căldura de formare etc.

Dintre aceștia, un rol determinant în stabilirea numărului de coordinare al ionilor metalici în rețeaua cristalină a oxidului mixt revine raportului $r_{M^{n+}}/r_{O^{2-}}$.

Oxizi micști cu structură spinelică. Denumirea de structură „spinelică" vine de la numele „spinel", dat compusului natural $MgAl_2O_4$, a cărui structură a fost determinată de Bragg în 1915.

Într-o rețea cristalină de tip spinelic celula elementară conține 32 ioni O^{2-} într-un aranjament cubic compact (fig. 7.8). Cele 62 sarcini pozitive necesare pentru asigurarea neutralității din punct de vedere electric a unei astfel de celule sînt procurate de perechi de ioni pozitivi în diferite stări de oxidare, dintre care cele mai des întîlnite sînt:



$A^{2+}2B^{3+}$ $A^{4+}2B^{2+}$ $2A^{+}B^{6+}$



(2+3) (4+2) (1+6)

După modul de ocupare a golurilor tetraedrice și octaedrice se disting două tipuri de structuri spinelice și anume:

— spinel normal, AB_2O_4;
— spinel invers, $B(AB)O_4$

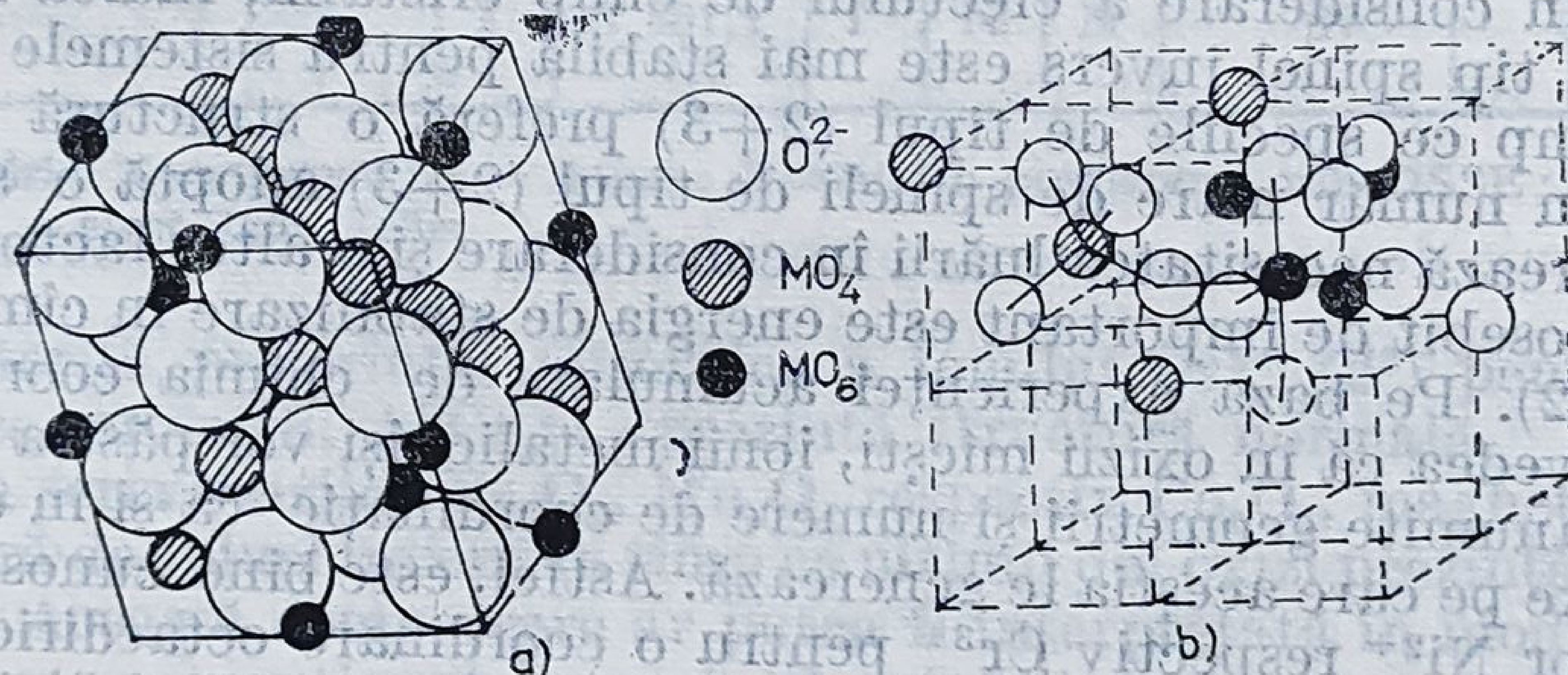


Figura 7.8. — Structura spinelilor: a) celula elementară; b) cationi în goluri octaedrice și tetraedrice.

Pentru cazul (2+3) structura de tip spinel normal se caracterizează prin faptul că în celula elementară opt goluri tetraedrice din cele 64 (1:8) sînt ocupate de ionii A^{2+} și 16 goluri octaedrice (1:2) de ioni B^{3+}; într-o structură de tip spinel invers, celula elementară este aceeași ca și la spinel normal, cu mențiunea că 8 ioni B^{3+} ocupă goluri tetraedrice iar 8 ioni A^{2+} și restul de ioni B^{3+} sînt distribuiți statistic în 16 goluri octaedrice (tab. 7.2).

Spinelii de tip (2+3) cu celula elementară $A_8^{2+}B_{16}^{3+}O_{32}^{2-}$ pot prezenta atît o structură normală cît și inversă; cei de tip (4+2) cu celula elementară $A_8^{4+}B_{16}^{2+}O_{32}^{2-}$, cu puține excepții, adoptă o structură inversă.

13—c. 229

Pentru discutarea unor detalii structurale ale oxizilor micşti de tip spinelic ca şi a altor proprietăţi, în cele ce urmează, se va face referire la oxizii de tip (2+3), care după natura ionului metalic B^{3+} mai pot fi clasificaţi în aluminaţi, cromiţi, ferite.

Tabelul 7.2. Caracterizarea structurii spinelice

Structura şi celula elementară	Poziţii compacte	Poziţii tetraedrice	Poziţii octaedrice
Spinel normal $A_8^{II}B_{16}^{III}O_{32}$	32 ioni O^{2-}	8 ioni A^{2+}	16 ioni B^{3+}
Spinel invers $B_8^{III}(A_8^{II}B_8^{III})O_{32}$	32 ioni O^{2-}	8 ioni B^{3+}	8 ioni A^{2+} 8 ioni B^{3+}
Spinel invers $B_8^{II}(A_8^{IV}B_8^{II})O_{32}$	32 ioni O^{2-}	8 ioni B^{2+}	8 ioni B^{2-} 8 ioni A^{2+}

O problemă importantă pe care structura oxizilor micşti de tip spinelic o ridică ar fi aceea referitoare la factorii care controlează alegerea de către un oxid dat a unei structuri de tip normal sau invers ca şi a factorilor care determină anumite distorsiuni de la simetria cubică a spinelilor. Un prim factor important din acest punct de vedere este raza ionilor. Un calcul elementar conduce la concluzia că golurile tetraedrice A sînt mai puţin voluminoase decît cele octaedrice, în consecinţă poziţiile A vor fi preferate de ionii metalici mai puţin voluminoşi. Un alt factor care poate contribui la formarea unui anumit tip de structură spinelică este energia de reţea. Calculul acestei mărimi, în ipoteza unor interacţiuni electrostatice, fără luarea în considerare a efectului de cîmp cristalin, indică faptul că structura de tip spinel invers este mai stabilă pentru sistemele de tipul (4+2) în timp ce speciile de tipul (2+3) preferă o structură normală. Faptul că un număr mare de spineli de tipul (2+3) adoptă o structură inversă sugerează necesitatea luării în considerare şi a altor factori, dintre care unul deosebit de important este energia de stabilizare în cîmp cristalin (v. 12.3.2). Pe baza experienţei acumulate de chimia coordinativă, se poate prevedea că în oxizii micşti, ionii metalici îşi vor păstra preferinţele pentru anumite geometrii şi numere de coordinaţie ca şi în combinaţiile complexe pe care aceştia le generează. Astfel, este bine cunoscută preferinţa ionilor Ni^{2+} respectiv Cr^{3+} pentru o coordinare octaedrică, preferinţă regăsită şi în oxizii micşti la formarea cărora aceştia participă.

În tabelul 7.3 sînt prezentate energiile relative de stabilizare în cîmp cristalin (CFSE) * şi energiile de stabilizare pentru poziţiile octaedrice (OSSE) pentru configuraţiile electronice d^1-d^9 iar în tabelul 7.4 structurile realizate de o serie de spineli. Pe baza acestor date, se poate înţelege cu uşurinţă distribuţia cationilor A^{2+}, respectiv B^{3+} în oxizii micşti cu structură spinelică.

Absenţa unei energii de stabilizare pentru ionul Fe^{3+} (d^5) justifică faptul că majoritatea feritelor prezintă structură de spinel invers; singurele ferite normale sau aproape normale sînt acelea conţinînd ionii Zn^{2+}, respectiv Cd^{2+} (d^{10}) pentru care energia de stabilizare în cîmp octaedric este zero.

* Vezi Cap. 12.

Tabelul 7.3. Energiile relative de stabilizare în cîmp cristalin (CFSE) şi energiile de stabilizare pentru poziţiile octaedrice (OSSE) pentru diverse configuraţii, d^1-d^9

Configuraţia	CFSE (Td) unităţi Dq_{Td}	CFSE (Td) unităţi Dq_{O_h}	CFSE, O_h spin-maxim (Dq_{O_h})	OSSE spin-maxim	CFSE, O_h spin-minim (Dq_{O_h})	OSSE spin-maxim (Dq_{O_h})
d^1	6	2,67	4	1,33	4	1,33
d^2	12	6,33	8	2,67	8	2,67
d^3	8	3,55	12	8,45	12	8,45
d^4	4	1,78	6	4,22	$16-P$	$1,22-P$
d^5	0	0	0	0	$20-2P$	$20,00-2P$
d^6	$6-P$	$2,67-P$	$4-P$	1,33	$24-3P$	$21,33-2P$
d^7	$12-2P$	$5,33-2P$	$8-2P$	2,67	$18-3P$	$12,67-P$
d^8	$8-3P$	$3,55-3P$	$12-3P$	8,45	$12-3P$	8,45
d^9	$4-4P$	$1,78-4P$	$6-4P$	4,22	$6-4P$	4,22

Tabelul 7.4. Distribuţii cationice, teoretice şi experimentale, în spineli $AB_2O_4^a$

A	B: Al^{3+} exp.	Al^{3+} teor.	Ga^{3+} exp.	Ga^{3+} teor.	Fe^{3+} exp.	Fe^{3+} teor.	Cr^{3+} exp.	Cr^{3+} teor.	Mn^{3+} exp.	Mn^{3+} teor.	V^{3+} exp.	V^{3+} teor.	Co^{3+} exp.	Co^{3+} teor.
Mg^{2+}	0,881	0	I	0	I	0	N	N		N	N	N		N
Zn^{2+}	N	0	N	0	N	0	N	N	N,T	N	N	N		N
Cd^{2+}	N	0	N	0	N	0	N	N	N	N		N		N
Mn^{2+}	N	0		0	I	0	N	N	N	N	N	N		N
Fe^{2+}	N	I		I	I	I	N	N		N	N	I+N		N
Co^{2+}	N	I		I	I	I	N	N		N		I+N	N	N
Ni^{2+}	3/4I+1/4N	I	I	I	I	I	N	N		I+N		I		I
Cu^{2+}	I	I		I	0,861,T	I	N	N		N		I		N

a) Prescurtări : N = normal ; I = invers ; 0 = nici o previziune prin OSSE ; T = distorsiune tetragonală — efect Jahn-Teller

Datorită preferinţei puternice a ionului Cr^{3+} (d^3) pentru poziţiile octaedrice, cromiţii, $A^{II}Cr_2O_4$, prezintă structură normală.

Din seria oxizilor Fe_3O_4, Mn_3O_4 respectiv Co_3O_4, magnetita prezintă o structură de spinel invers, în timp ce ultimii doi oxizi prezintă o structură normală. Această comportare ar putea fi interpretată în modul următor: după cum s-a menţionat, energia de stabilizare pentru ionul Fe^{3+} este zero în cîmpuri slabe de simetrie tetraedrică, respectiv octaedrică; ionul Fe^{2+} (d^6) este stabilizat prin $4Dq_{O_h}$ respectiv $6Dq_{T_h}$ ceea ce conduce la o energie de stabilizare a poziţiilor octaedrice de 1,33 Dq_{O_h}. Aceasta la rîndul ei conduce la o stabilizare de numai cîţiva $kJmol^{-1}$, pentru structura inversă, dar care pare să fie suficientă pentru a determina inversarea structurii.

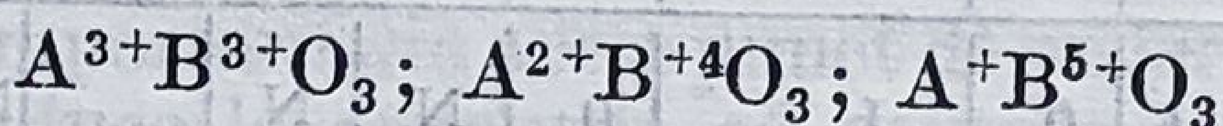
Structura normală a oxidului Mn_3O_4 este atribuită preferinţei ionului Mn^{3+} (d^4) pentru poziţiile octaedrice (energia de stabilizare 4,22 Dq). În cazul oxidului Co_3O_4 ionul Co(III) (d^6) este de tip spin minim ceea ce conduce la o energie de stabilizare mare şi în consecinţă preferinţă pentru poziţiile octaedrice. Deoarece pentru ionul Co^{2+} (d^7) nu se observă o diferenţă importantă între energiile de stabilizare în cîmp octaedric, respectiv tetraedric, este preferată structura normală.

Din datele prezentate în tabelul 7.4 se constată o corelaţie bună între datele experimentale şi previziunile făcute pe baza teoriei cîmpului cristalin, mai ales dacă se ţine seama de faptul că energia de stabilizare în cîmp cristalin contribuie numai cu aproximativ 5 pînă la 10% la energia de legătură.

Pe lîngă scindarea orbitalilor *d* există mulţi alţi factori care pot afecta energia totală şi structura preferată de un compus dat. Astfel, calculele complete ale energiei de reţea, în scopul stabilirii raportului în care se găsesc stabilitatea structurii normale faţă de cea a structurii inverse, trebuie să ia în considerare potenţialul electrostatic (Madelung), energia de polarizare, energia de repulsie Born. Energia de stabilizare în cîmp cristalin poate fi folosită în mod corect numai în condiţiile în care ceilalţi factori sînt practic aceiaşi, ceea ce nu este întotdeauna cazul.

Oxizi dubli cu structură de tip perowskit. Denumirea vine de la compusul natural, $CaTiO_3$, perowskit, la care s-a stabilit pentru întîia dată structura de acest tip.

Numărul oxizilor dubli care aparţin acestei clase, ABO_3, este relativ mare, datorită faptului că suma sarcinilor cationilor (6) poate fi realizată în mai multe moduri, ceea ce conduce la mai multe tipuri de oxizi micşti cu structură de acest tip şi anume:



$$A^{3+}B^{3+}O_3;\ A^{2+}B^{4+}O_3;\ A^{+}B^{5+}O_3$$

Pentru oxizii din prima categorie (3+3), A^{3+} poate fi în general ionul unui lantanoid, Ln^{3+} sau Y^{3+}, Bi^{3+} etc.; B^{3+} poate fi Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}.

Pentru oxizii de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$, A poate fi Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb etc., iar B: Ti, Zr, Hf, Ce, Sn, V, Mo, U, Mn, Re.

Cea de a treia categorie $A^{+}B^{5+}O_3$ (1+5) este reprezentată de un număr mai mic de specii şi anume oxizi dubli de niobiu şi tantal cu metale alcaline şi argint, datorită faptului că numai aceste elemente au raze ionice convenabile pentru formarea unei structuri de tip perowskit.

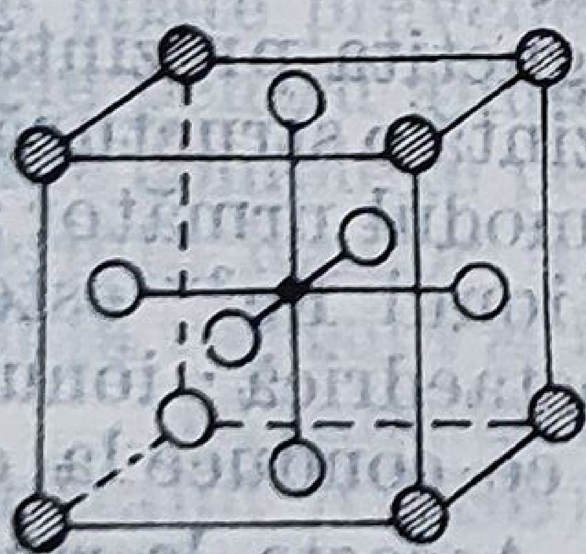


Figura 7.9. — Structură de tip perowskit.

În structura ideală de tip perowskit (cubică) ionii voluminoşi A sînt înconjuraţi de 12 ioni O^{2-}, iar ionii B de 6 ioni O^{2-}, după cum indică şi figura 7.9. În această structură fiecare octaedru BO_6 este legat prin colţuri de alţi şase octaedri similari.

Cercetările efectuate în acest domeniu au arătat că un număr redus de specii oxidice au structura cubică ideală, majoritatea prezentînd variante uşor distorsionate cu simetrie mai joasă. Aceste devieri de la simetria cubică sînt foarte importante din punctul de vedere al proprietăţilor magnetice şi electrice pe care le generează.

Pentru structura ideală relaţia dintre razele ionilor constituenţi A, B şi oxigen este:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}\,(r_B + r_O).$$

Pentru un număr foarte mare de compuşi cu structură de tip perowskit sau uşor distorsionată, relaţia de mai sus nu este satisfăcută. Datorită acestui fapt în relaţia respectivă s-a introdus un „factor de toleranţă", t, cu valori cuprinse între 0,8 şi 1,0, condiţii în care relaţia devine:

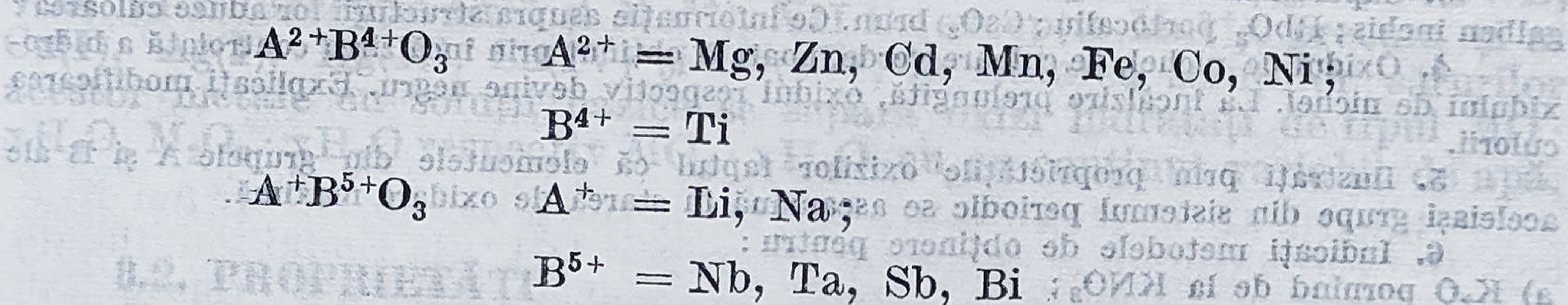
$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2}\,(r_B + r_O)$$

Pentru o structură ideală $t > 0{,}89$; dacă t este mai mic de 0,8 rezultă structura de tip ilmenitic caracteristică oxidului $FeTiO_3$.

Posibilitatea existenţei a două varietăţi cristaline, cubică şi hexagonală, între care au loc tranziţii de fază, este un alt factor care justifică varietatea mare a compuşilor cu structură de tip perowskit. De asemenea, în limitele indicate de raportul razelor ionilor A şi B, precum şi de factorul de toleranţă t, se pot realiza numeroşi compuşi oxidici conţinînd trei sau patru cationi diferiţi. Aceste substituţii izomorfe în reţeaua de tip perowskit conduc la distorsiuni suplimentare ale reţelei, care la rîndul lor determină modificări în proprietăţile lor electrice şi magnetice. Cu alte cuvinte, printr-o astfel de substituţie se pot realiza sisteme oxidice cu proprietăţi necesare pentru anumite domenii de aplicare.

Oxizi micşti cu structură de tip ilmenitic. Denumirea vine de la compusul natural $FeTiO_3$, ilmenita.

Oxizii micşti cu structură ilmenitică aparţin următoarelor tipuri:



$A^{2+}B^{4+}O_3$ $\quad A^{2+} = Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni$;
$\quad B^{4+} = Ti$

$A^{+}B^{5+}O_3$ $\quad A^{+} = Li, Na$;
$\quad B^{5+} = Nb, Ta, Sb, Bi$

dintre care majoritatea aparţin primei categorii.

În reţeaua ilmenitei ionii de oxigen sînt dispuşi într-o reţea hexagonal compactă, ionii A şi B ocupînd împreună 2/3 din golurile octaedrice.

Proprietăţi. Oxizii micşti se caracterizează prin proprietăţi fizice, în special electrice şi magnetice deosebite, pe care se bazează aplicaţii practice dintre cele mai diverse şi spectaculoase.

Astfel, de exemplu un număr mare de oxizi micşti cu structură perowskitică, cum sînt $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $LiTaO_3$, $BaTiO_3$, $PbZrO_3$, etc. sînt feroelectrici.

Titanatul de bariu se caracterizează printr-o constantă dielectrică foarte mare, a cărei modificare cu temperatura permite utilizarea acestuia la construirea condensatorilor de mare capacitate. Se cunosc de asemenea compuşi antiferoelectrici, cum sînt $PbZrO_3$ şi $NaNbO_3$ ca şi compuşi feromagnetici ($LaCo_{0,2}Mn_{0,8}O_3$) şi antiferomagnetici ($GdFeO_3$, $LaFeO_3$, etc.).

Feritele prezintă comportare de semiconductori cu conductibilitate de tip n sau p. Prin substituiri corespunzătoare în poziţiile octaedrice ale unei reţele spinelice se pot obţine produse cu rezistivităţi diferite. Feritele se caracterizează printr-o gamă extrem de mare de proprietăţi magnetice, care pot varia nu numai în mărime dar şi ca semn, ceea ce justifică inte-

resul pe care acestea îl suscită. De asemenea, prin combinarea a două sau mai multe ferite se pot obține materiale magnetice cu proprietățile dorite.

Există foarte numeroase date privind aplicarea oxizilor micști drept catalizatori în procese de oxidare și dehidrogenare. Există tendința de înlocuire a unor catalizatori, pe bază de metale prețioase, cu sisteme catalitice pe bază de oxizi micști. Astfel, de exemplu, în procesele de depoluare, pentru oxidarea monoxidului de carbon la dioxid au fost testați cu succes catalizatori cu structură perowskitică de tipul $LnCoO_3$. Date recente în literatura de specialitate indică utilizarea cromiților, aluminaților și feritelor într-o serie de procese catalitice, cum ar fi :

— oxidarea dioxidului de sulf în prezența unui cromit de tipul $M_x^{II}Me_{1-x}^{II}\ Cr_2O_4$; M, Me = Co, Cu, Fe, Ni, Zn ;

— oxidarea HCl în prezență de $CuCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$;

— oxidarea catalitică a monoxidului de carbon în prezența unor ferite ca Fe_2ZnO_4, Fe_2MgO_4.

PROBLEME

1. Explicați de ce oxizii elementelor din grupa IV A, de tipul MO_2, cristalizează în rețele diferite, respectiv : TiO_2 (tip rutil) iar ZrO_2 și HfO_2 tip fluorină.

2. Explicați diferența dintre punctele de topire ale următorilor compuși : NaF (p.t.= = 997°C) și MgO (p.t.= 2800°C).

3. Superoxizii metalelor alcaline sînt colorați după cum urmează : NaO_2 galben ; KO_2 galben închis ; RbO_2 portocaliu ; CsO_2 brun. Ce informație asupra structurii lor aduce culoarea ?

4. Oxidul de nichel, de culoare verde, poate fi obținut prin încălzirea controlată a hidroxidului de nichel. La încălzire prelungită, oxidul respectiv devine negru. Explicați modificarea culorii.

5. Ilustrați prin proprietățile oxizilor faptul că elementele din grupele A și B ale aceleiași grupe din sistemul periodic se aseamănă în starea de oxidare maximă.

6. Indicați metodele de obținere pentru :

a) K_2O pornind de la KNO_3 ;
b) Cu_2O pornind de la $CuSO_4$;
c) Al_2O_3 pornind de la $AlCl_3$;
d) CrO_3 pornind de la Cr_2O_3 ;
e) Fe_2O_3 pornind de la $FeSO_4$.

7. De ce nu este indicată obținerea Ag_2O prin descompunerea termică a Ag_2CO_3, descompunerea începînd la 225°C ?

8. Care sînt factorii care determină alegerea tipului de rețea pentru compușii de tip AB_2 ? Se vor analiza cazurile compușilor CaF_2, TiO_2 și SiO_2.

9. Este surprinzător faptul că tetraoxidul de osmiu are un punct de topire atît de coborît (41°C) ?

CAPITOLUL 8

HIDROXIZI

8.1. GENERALITĂȚI

Hidroxizii, $M(OH)_n$, constituie o clasă importantă de combinații anorganice, fiind implicați în diverse procedee tehnologice industriale precum și în dozarea unor ioni metalici.

În natură există un număr redus de hidroxizi (sau oxihidroxizi) ca minerale: brucit $Mg(OH)_2$, hidrargilit (gibbsit) $Al(OH)_3$, bauxita $Al(OH)_3 \cdot AlO(OH)$, pirocroit $Mn(OH)_2$, diaspor (boehmit) $AlO(OH)$, manganit $MnO(OH)$, goethit (lepidocrocit) $FeO(OH)$, limonit $FeO(OH) \cdot x H_2O$.

Marea majoritate a elementelor cu caracter metalic formează hidroxizi $M(OH)_n$. Nu se cunosc hidroxizi de la metalele platinice, grupele IV B, V B, VI B (excepție Cr^{2+} și Mo^{3+}), VII B (excepție Mn^{2+}), precum și ai Cu(I), Ag(I), Hg(II), Sn(IV) și Pb(IV); la tratarea soluțiilor sărurilor acestor metale cu soluții bazice se separă oxizi hidratați de tipul $MO \cdot xH_2O$, $M_2O_3 \cdot xH_2O$ respectiv $MO_2 \cdot xH_2O$, cu un conținut variabil de apă.

8.2. PROPRIETĂȚI

8.2.1. STRUCTURA CRISTALINĂ

Avînd în vedere că ionul OH^- este izoelectronic cu ionul F^-, precum și că raza sa efectivă stabilită din structurile în care se comportă ca ion sferic este cuprinsă între cele ale ionilor F^- și Cl^-, este de așteptat ca hidroxizii să posede structuri similare cu cele ale halogenurilor; într-adevăr, unii hidroxizi de tip $M(OH)_2$ au același tip de rețea cristalină ca cele mai multe halogenuri MX_2. Existența unor diferențe semnificative între structurile celor două clase de compuși se datorează, în special la hidroxizii cu structuri stratificate, forțelor directe de interacție dintre grupările OH^- adiacente, legate la ioni metalici diferiți; aceasta conduce la o împachetare mai puțin compactă față de cea existentă la halogenurile corespunzătoare. Polarizarea puternică a grupărilor OH^- de către ionii metalici conduce la formarea de legături O—H...O în care distanța OH—OH este de 0,27—0,28 nm (ex.: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$); nu se formează astfel de legături în cazul hidroxizilor metalelor mono- și divalente, unde ditanța OH—OH variază între 0,302—0,36 nm (ex.: α—NaOH, α—KOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$).

Hidroxizi de tipul MOH. Hidroxizii metalelor din grupa I A cristalizează în rețele ionice; cu excepția LiOH, ceilalți hidroxizi prezintă dimorfism de tip ortorombic (la temperatură obișnuită) și cubic, tip NaCl (la temperatură înaltă). Punctele de transformare sînt: 299,6°C (NaOH),

242°C (KOH), 245°C (RbOH) și 223°C (CsOH). Creșterea simetriei cristaline cu temperatura se poate datora fie dobîndirii de către grupele OH^- a unei structuri sferice, fie reorientării dipolilor OH^-. În formele ortorombice (α) distanțele OH—OH depășesc valoarea de 0,3 nm, ceea ce indică lipsa legăturilor de hidrogen.

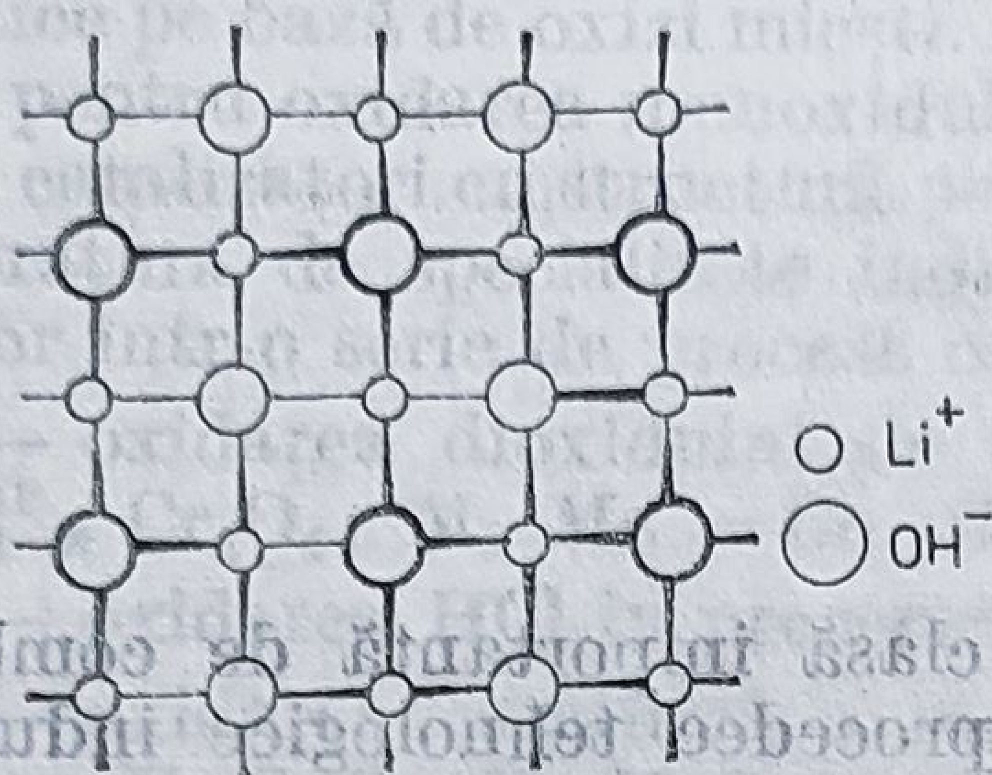


Figura 8.1. — Structura cristalină a LiOH.

Hidroxidul de litiu formează o rețea stratificată în care Li^+ are numărul de coordinație 4, fiind înconjurat tetraedric de 4 grupări OH^- (2 din stratul superior și 2 din cel inferior). Alternarea straturilor de ioni de Li^+ și OH^- conduce la atașarea la o grupare OH^- a 4 ioni de Li dintr-un strat și 4 ioni OH^- din alt strat (fig. 8.1). Datorită înconjurării pe care o au, grupările OH^- nu formează legături de hidrogen (distanța OH—OH este de 0,36 nm).

Hidroxizi de tip $M(OH)_2$. Hidroxizii metalelor divalente cristalizează în următoarele tipuri de rețele:

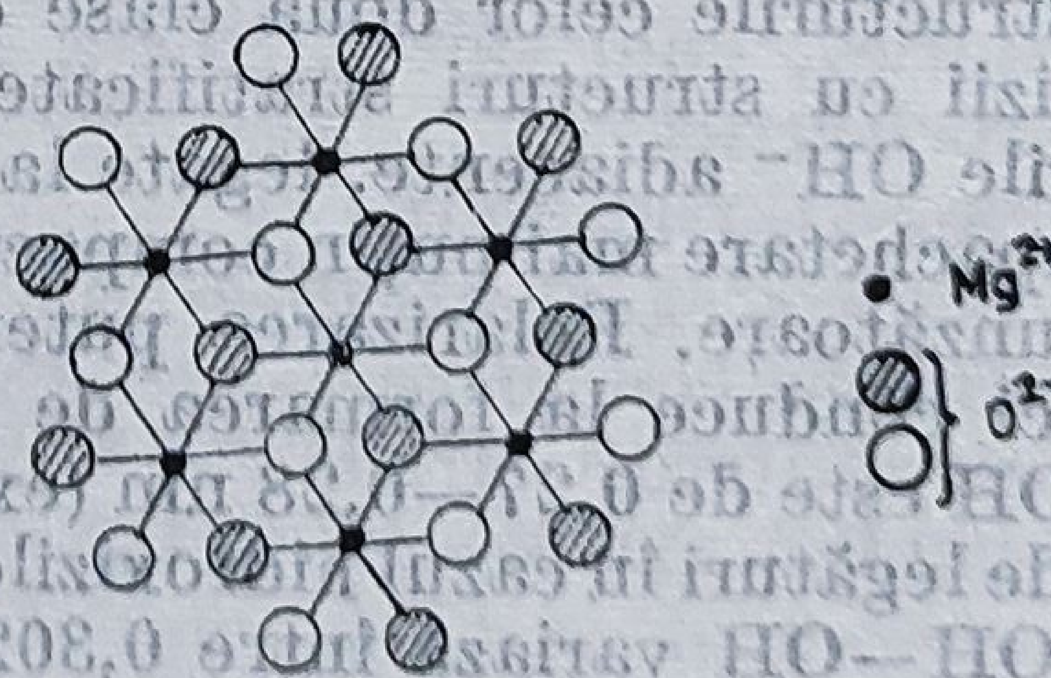
— tip brucit (sistem hexagonal): $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$.

Brucitul are o rețea stratificată, de tip CdI_2, în care fiecare ion divalent M^{2+} este înconjurat octaedric de grupări OH^-; la rîndul său, fiecare grupare OH^- formează trei legături cu ionul de Mg^{2+} din propriul său strat și încă trei legături cu 3 grupări OH^- din stratul adiacent (fig. 8.2). Distanța minimă între 2 ioni OH^- este de 0,322 nm, ceea ce indică absența legăturilor de hidrogen.

— ortorombică: $\beta-Be(OH)_2$, $\varepsilon-Zn(OH)_2$.

În această rețea, grupările OH^- sînt aranjate tetraedric în jurul ionului metalic; este cea mai simplă structură tridimensională pentru un compus AX_2 cu coordinare 4:2. În tetraedrele ușor deformate de $Zn(OH)_4$,

Figura 8.2. — Rețeaua cristalină a brucitului, $Mg(OH)_2$.



distanțele Zn—OH variază între 0,194—0,196 nm (apropiate de cele din rețeaua ZnO) iar distanțele OH—OH dintre straturile adiacente (0,283 nm) indică existența legăturilor de hidrogen. Celelalte patru forme cristaline ale $Zn(OH)_2$ (α, β, γ, δ) sînt metastabile.

Hidroxizi de tip $M(OH)_3$. Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, există într-o formă cristalină metastabilă, $\gamma-Al(OH)_3$ (bayerita) și o formă stabilă $\alpha-Al(OH_3)$ (hidrargilită sau gibbsită). Rețeaua cristalină stratificată a hidrargilitei este constituită din octaedre $[Al(OH)_6]$, cu legături de hidrogen între grupele OH^-. Fiecare strat constă din două planuri de grupe OH^- iar ionii Al^{3+} ocupă 2/3 din golurile octaedrice dintre două straturi (raportul Al : O = 2 : 3). Aranjarea grupelor OH^- este aceeași ca în hidroxizii tip $Mg(OH)_2$, deși în aceștia toate golurile octaedrice sînt ocupate de ioni metalici (raportul Mg : O = 1 : 1) (fig. 8.3).

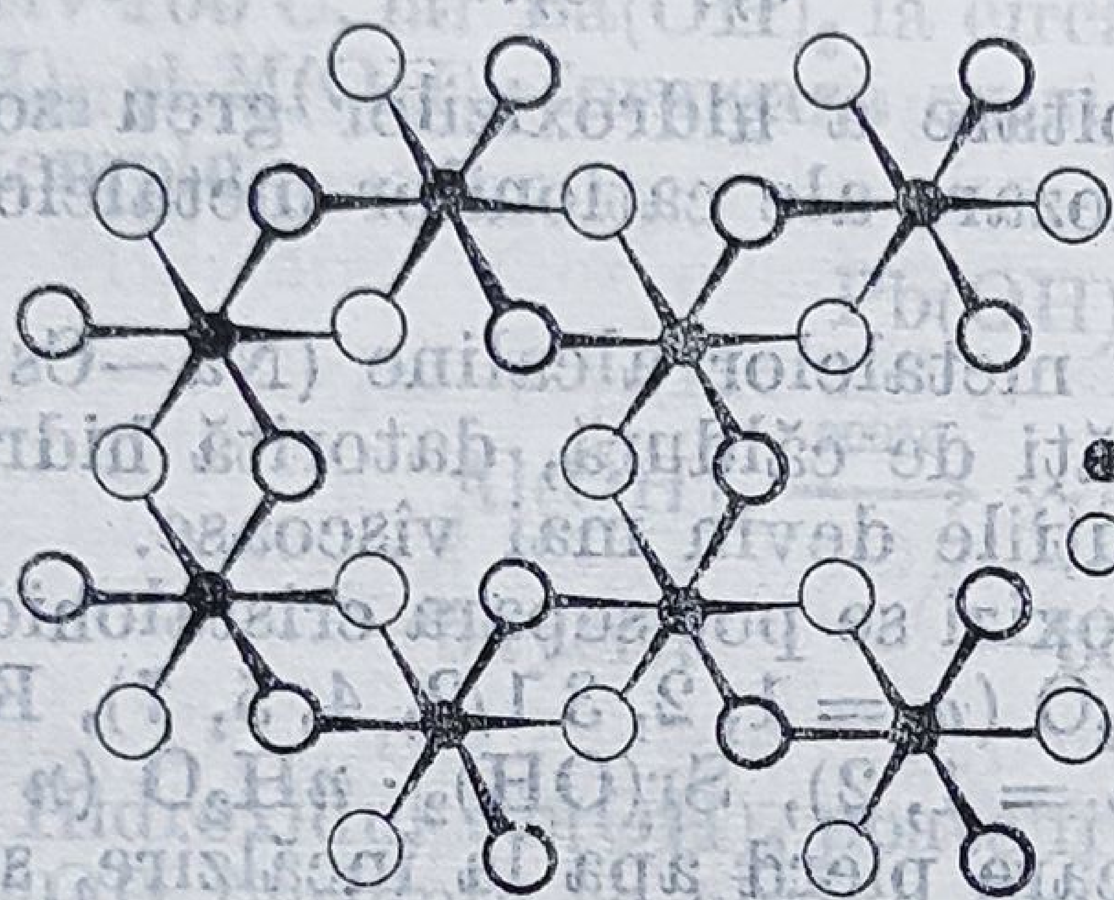


Figura 8.3. — Rețeaua cristalină a $Al(OH)_3$.

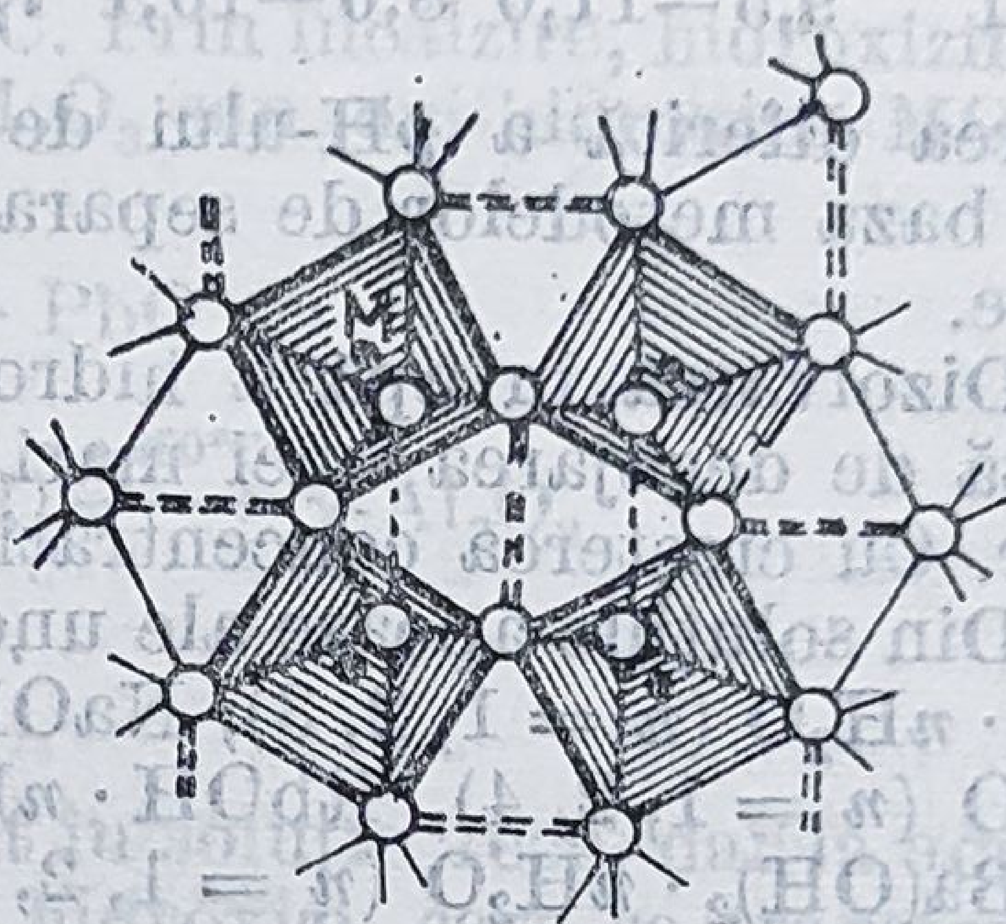


Figura 8.4. — Rețeaua cristalină a $Sc(OH)_3$

Există și o altă deosebire între cele două rețele : în rețeaua $Al(OH)_3$, fiecare atom de oxigen al unui strat se află exact deasupra unui atom identic al stratului vecin, pe cînd în rețeaua tip $Mg(OH)_2$, fiecare atom de oxigen pătrunde în depresiunea dintre trei astfel de atomi ai stratului vecin. Cauza acestei deosebiri este următoarea : în rețeaua $Al(OH)_3$ există legături de hidrogen O—H. . . O atît pe direcție orizontală, cît și pe verticală, pe cînd în rețeaua $Mg(OH)_2$ straturile triple de atomi oxigen și Mg sînt unite numai prin forțe electrostatice și forțe van der Waals nedirijate între atomii de oxigen.

Hidroxizii $Sc(OH)_3$ și $In(OH)_3$ posedă cea mai simplă structură tridimensională de tip AX_3, anume structura ReO_3 distorsată, pentru a permite legăturile de hidrogen între două grupări OH^- ale octaedrilor diferiți $[M(OH)_6]$ (fig. 8.4).

Hidroxizii lantanoidelor, $Ln(OH)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er și Yb) cristalizează într-o structură tipic ionică, în care fiecare ion metalic are numărul de coordinație 9 ; M^{3+} este înconjurat de 9 grupări OH^-, iar fiecare grupare OH^- de trei ioni M^{3+}. Aceeași structură apare la triclorura de uraniu, UCl_3.

8.2.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Solubilitatea hidroxizilor metalelor se corelează, la fel ca și la alte clase de combinații, cu raportul existent între energia de rețea și energia de hidratare a ionilor. Există o relație directă între tăria caracterului bazic al hidroxizilor și solubilitatea lor în apă. Astfel, la temperatura camerei, sînt solubili hidroxizii metalelor alcaline (cu excepția LiOH) și a TlOH, care au caracterul bazic cel mai puternic, și la care energia de rețea poate fi ușor compensată de cea de hidratare a ionilor. În perioadă, odată

cu creşterea sarcinii şi scăderea razei ionice a cationilor, solubilitatea hidroxizilor scade cu Z. În grupă, solubilitatea creşte cu n.

Solubilitate redusă se observă la hidroxizii metalelor tranziţionale din prima jumătate a seriei 3d, în stările de oxidare +2 şi +3 care formează uşor legături metal-metal ce conduc la creşterea energiei de reţea. Odată cu scăderea solubilităţii scade şi pH-ul de precipitare a hidroxizilor metalelor divalente :



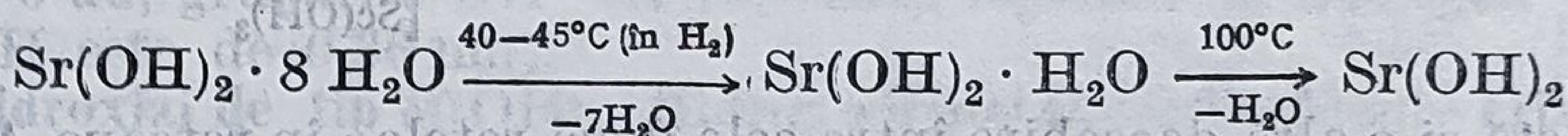
$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Cr^{2+}, \quad Co^{2+}, \quad Ni^{2+}, \quad Zn^{2+} > Cu^{2+}$$

pH : 11   9,5—11,0   8,6—10,1   7,4—8,9   6,5—8,7   8

Valoarea diferită a pH-ului de precipitare a hidroxizilor greu solubili stă la baza metodelor de separare şi dozare ale cationilor metalelor respective.

Dizolvarea în apă a hidroxizilor metalelor alcaline (Na—Cs) este însoţită de degajarea unei mari cantităţi de căldură, datorită hidratării ionilor. Cu creşterea concentraţiei, soluţiile devin mai vîscoase.

Din soluţiile apoase ale unor hidroxizi se pot separa cristalohidraţi : $LiOH \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 3), $NaOH \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 3 1/2, 4, 5, 7), $KOH \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 4), $RbOH \cdot nH_2O$ (n = 1, 2), $Sr(OH)_2 \cdot nH_2O$ (n = 1, 8) şi $Ba(OH)_2 \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 7, 8), care pierd apa la încălzire, sau la vid ori prin expunere în aer uscat :



$$Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O \xrightarrow[-7H_2O]{40-45°C\ (\text{în}\ H_2)} Sr(OH)_2 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{100°C} Sr(OH)_2$$

Hidroxizii metalelor s şi p sînt de culoare albă; sînt coloraţi hidroxizii $Cu(OH)_2$ (albastru), $Mo(OH)_3$ (negru), $Co(OH)_2$ (albastru — modificaţia α şi roz modificaţia β) şi $Ni(OH)_2$ (verde).

8.2.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Caracterul chimic al hidroxizilor variază de la puternic bazic (hidroxizii metalelor alcaline) la amfoter (pentru cei ai metalelor : Cu, Au, Be, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb).

Diferenţa dintre aceste două tipuri constă în faptul că ionizează în moduri diferite. Hidroxizii bazici ionizează astfel :



$$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^-$$

şi conduc la ioni OH^-. Hidroxizii amfoteri ionizează în două moduri, de exemplu :



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,OH^-$$



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2\,H^+$$

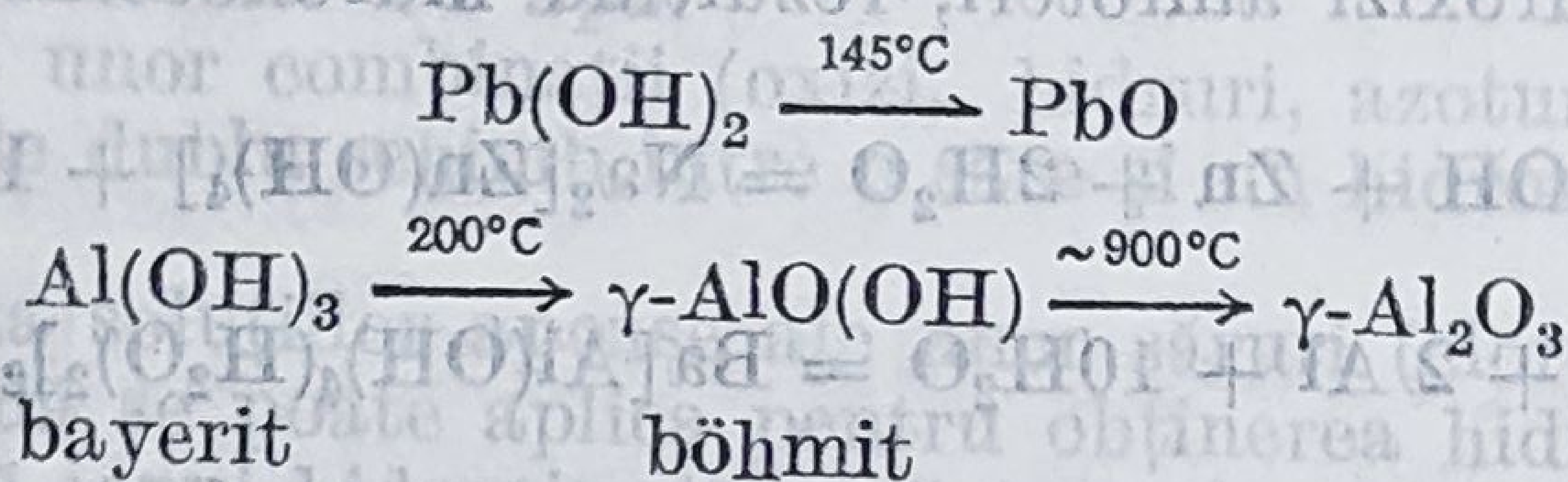
şi reacţionează atît cu alcaliile cît şi cu acizii; solubilitatea lor în alcalii indică proprietăţile acide.

Bazicitatea hidroxizilor se explică pe baza acţiunii polarizante a cationilor (v. 1.4 şi 7.6.1).

Aşa cum s-a menţionat într-un capitol anterior, (7.6.4), hidroxizii amfoteri ai Al(III), Ga(III) şi In(III) au funcţii acide şi bazice diferite; astfel, proprietăţile acide ale $Ga(OH)_3$ sînt mai pronunţate decît proprietăţile bazice, prima constantă de disociere acidă este $14 \cdot 10^{-7}$ şi constanta

de hidroliză a ionului hidroxogalat este $7,03 \cdot 10^{-8}$. Dacă se compară cu prima constantă de aciditate a $Al(OH)_3$ $(2 \cdot 10^{-11})$ se observă că proprietățile acide ale $Ga(OH)_3$ sînt mai pronunțate; această diferență este folosită pentru separarea galiului de aluminiu.

Comportarea la încălzire a hidroxizilor este diferită; unii pot fi ușor deshidratați chiar în mediul de reacție prin ușoară încălzire, conducînd la oxizii corespunzători; spre deosebire de aceștia, alți hidroxizi pierd apa prin încălzire la 100–200°C sau se volatilizează fără a se descompune (hidroxizii metalelor alcaline, cu excepția LiOH). Stabilitatea termică a hidroxizilor crește în grupă cu n; astfel, $Be(OH)_2$ se deshidratează la aproximativ 100°C, iar $Ba(OH)_2$ la circa 1000°C. Prin încălzire, hidroxizii de tip $M(OH)_2$ și $M(OH)_3$ formează oxizi MO, M_2O_3 sau oxi-hidroxizi $MO(OH)$; de exemplu:



$$Pb(OH)_2 \xrightarrow{145°C} PbO$$

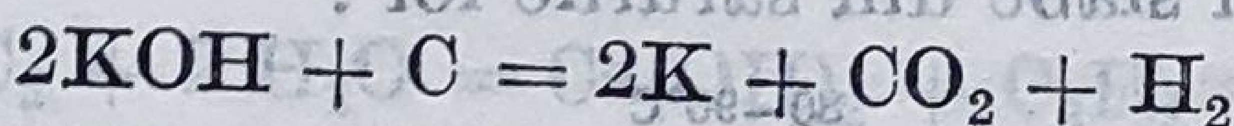
$$\underset{\text{bayerit}}{Al(OH)_3} \xrightarrow{200°C} \underset{\text{böhmit}}{\gamma\text{-}AlO(OH)} \xrightarrow{\sim 900°C} \gamma\text{-}Al_2O_3$$

Hidroxidul $Pb(OH)_2$ poate fi separat în soluție rece, dar la adăugare de NaOH fierbinte se obține PbO. Alți hidroxizi care se transformă în oxizii corespunzători prin încălzire în mediul de reacție sînt $Cu(OH)_2$, $Tl(OH)_3$ și $Sn(OH)_2$.

Hidroxizii reacționează cu o varietate mare de elemente și combinații, ca de exemplu: carbon, halogeni, sulf, fosfor, seleniu, metale, monoxid și dioxid de carbon, monoxid de azot, amoniac în soluție, baze, acizi și săruri.

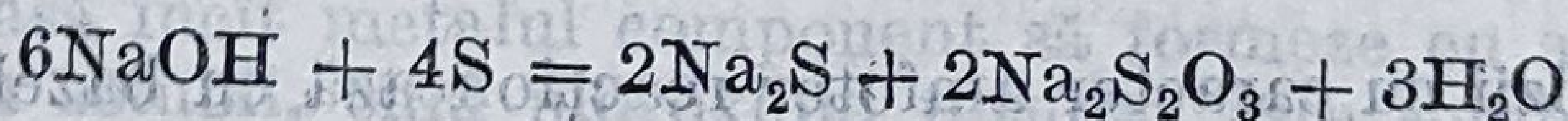
În cele ce urmează se vor exemplifica aceste reacții pentru cazurile tipice:

— reacția cu cărbune este o reacție de reducere pe care o dau hidroxizii metalelor alcaline:

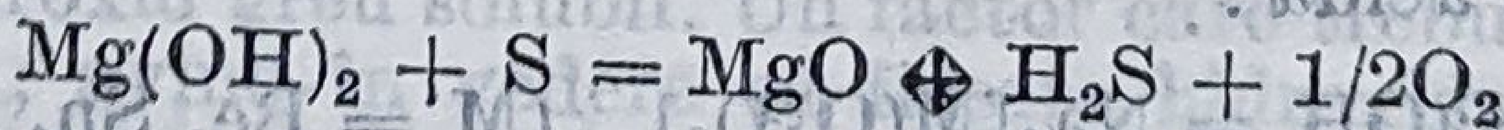


$$2KOH + C = 2K + CO_2 + H_2$$

— reacția cu sulful sau seleniul a hidroxizilor metalelor alcaline conduce la sulfuri sau seleniuri iar $Mg(OH)_2$ formează oxid de magneziu:



$$6NaOH + 4S = 2Na_2S + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$



$$Mg(OH)_2 + S = MgO + H_2S + 1/2O_2$$

— reacția cu fosforul a hidroxizilor metalelor alcaline conduce la fosfine și hipofosfit, iar $Mg(OH)_2$ formează MgO și PH_3:



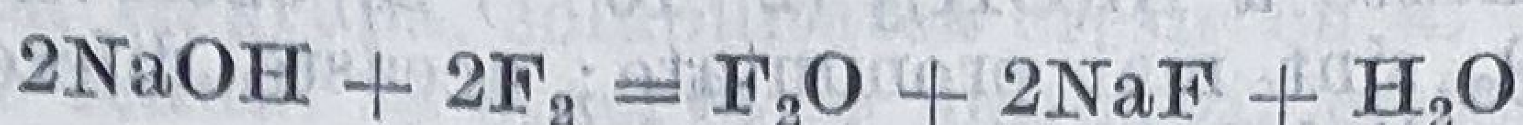
$$3KOH + 4P + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$



$$3Mg(OH)_2 + 2P = 3MgO + 2PH_3 + 3/2O_2$$

— hidroxizii metalelor alcaline și $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ reacționează cu halogenii conducînd la fluoruri, hipoclorit sau clorat, bromură sau

bromat, hipoiodit şi iodat:



$$2NaOH + 2F_2 = F_2O + 2NaF + H_2O$$



$$2KOH + Cl_2 = KClO + KCl + H_2O \quad \text{(la rece)}$$

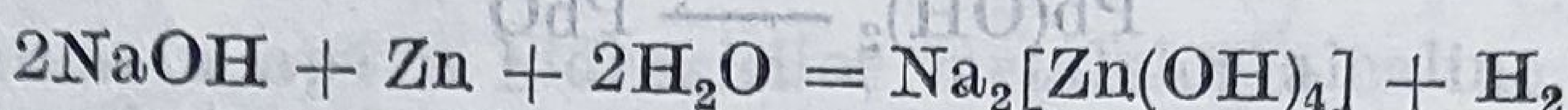


$$6KOH + 3Br_2 = KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O \quad \text{(la cald)}$$

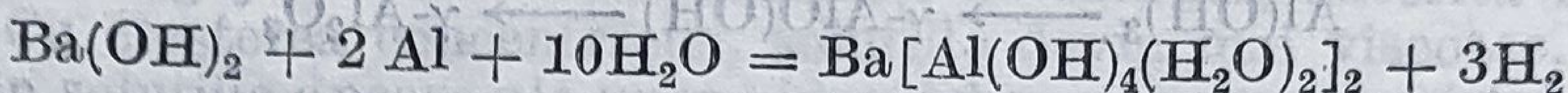


$$2KOH + I_2 + 3/2O_2 = KIO + KIO_3 + H_2O$$

— soluţiile de hidroxizi alcalini şi de bariu reacţionează cu metalele care formează hidroxizi amfoteri, rezultînd hidroxocombinaţii:



$$2NaOH + Zn + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

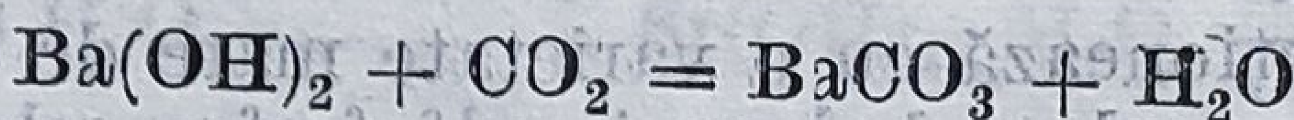


$$Ba(OH)_2 + 2\ Al + 10H_2O = Ba[Al(OH)_4(H_2O)_2]_2 + 3H_2$$

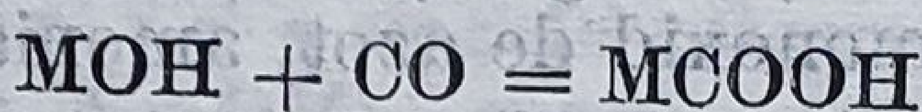
— hidroxizii cu caracter bazic accentuat absorb CO_2, CO sau NO conducînd la carbonaţi, formiaţi, respectiv azotiţi:



$$2\ MOH + CO_2 = M_2CO_3 + H_2O$$



$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$



$$MOH + CO = MCOOH$$

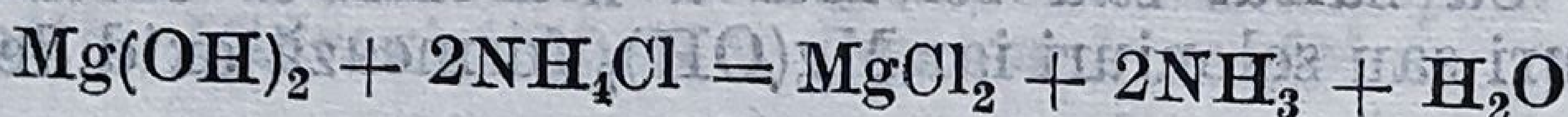


$$2MOH + 4NO = 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$

— hidroxizii metalelor alcaline, ai magneziului, calciului şi bariului dezlocuiesc bazele mai slabe din sărurile lor:

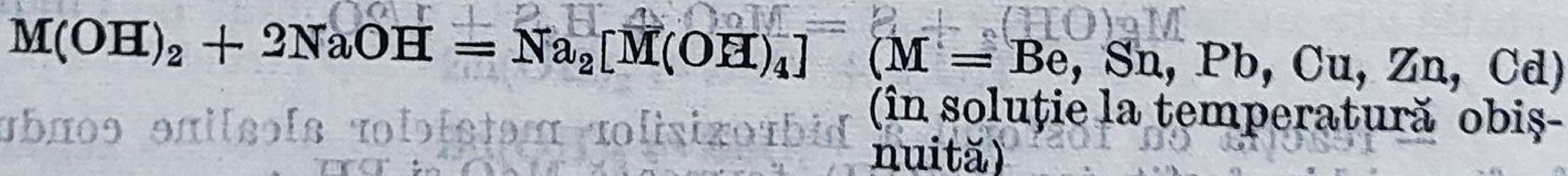


$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \xrightarrow{80-90°C} CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$



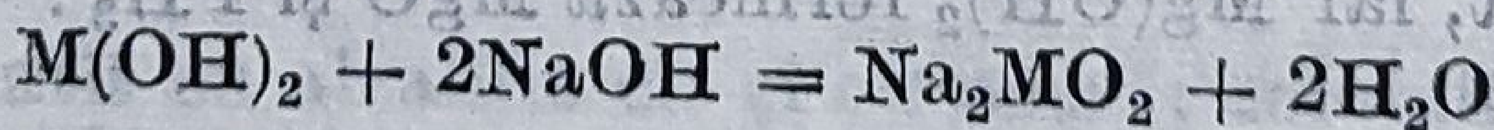
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

— hidroxizii cu caracter amfoter reacţionează cu bazele tari, manifestîndu-şi funcţia acidă:



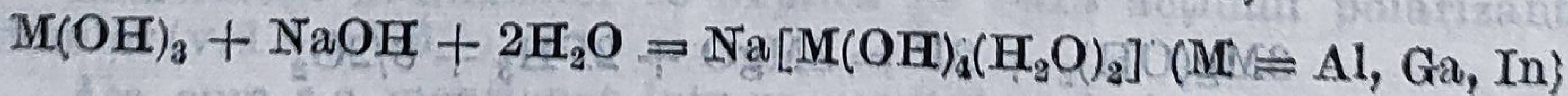
$$M(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[M(OH)_4] \quad \text{(M = Be, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd)}$$

(în soluţie la temperatură obişnuită)



$$M(OH)_2 + 2NaOH = Na_2MO_2 + 2H_2O$$

(în topitură sau în soluţie apoasă la cald)



$$M(OH)_3 + NaOH + 2H_2O = Na[M(OH)_4(H_2O)_2] \quad \text{(M = Al, Ga, In)}$$



$$Au(OH)_3 + NaOH = NaAuO_2 + 2H_2O$$

Cu soluţiile de amoniac, hidroxizii de cupru, zinc şi cadmiu formează amine complexe solubile care conţin ionii $[M(NH_3)_4]^{2+}$;

— toţi hidroxizii reacţionează cu acizii tari, conducînd la sărurile respective şi apă (reacţia de neutralizare); hidroxizii amfoteri, fiind baze slabe, nu formează săruri cu acizii slabi; de aceea nu pot exista în prezenţa apei, sulfuri, carbonaţi, acetaţi, cianuri, provenite de la metalele corespunzătoare, deoarece are loc hidroliza rapidă la hidroxizi şi acizii respectivi.

8.3. METODE GENERALE DE OBŢINERE

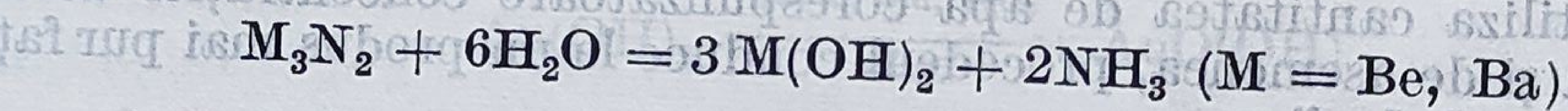
Hidroxizii se pot obţine prin următoarele metode generale:

1. Reacţia metalelor cu apa.
2. Hidroliza unor combinaţii (oxizi, hidruri, azoturi, carburi).
3. Reacţia de dublu schimb între o sare şi un hidroxid cu caracter puternic bazic.
4. Electroliza soluţiilor apoase ale unor săruri (cloruri, carbonaţi).

Prima metodă se poate aplica pentru obţinerea hidroxizilor metalelor care descarcă ionul hidroniu din apă (metale cu potenţiale electrochimice mai mari decît al hidrogenului), respectiv cele din grupa I A şi II A; dintre acestea, beriliul şi magneziul reacţionează cu apa la fierbere. Metoda se întrebuinţează numai pentru obţinerea hidroxizilor în stare foarte pură.

Compuşii cu oxigenul (oxizi, peroxizi, superoxizi) ai metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi Tl(I) reacţionează cu apa cu formare de hidroxizi.

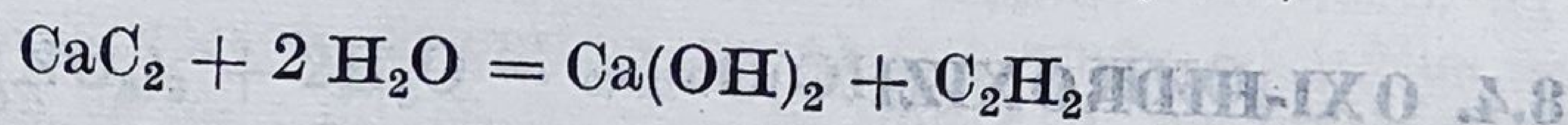
Hidrurile, carburile, azoturile şi fosfurile unor metale (LiH, BeH_2, BaH_2, Be_3N_2, Ba_3N_2, Be_3P_2, CaC_2 etc.) conduc în urma hidrolizei la hidroxizi:



$$M_3N_2 + 6H_2O = 3\,M(OH)_2 + 2NH_3 \quad (M = Be,\ Ba)$$



$$MH_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H_2 \quad (M = Be,\ Ba)$$



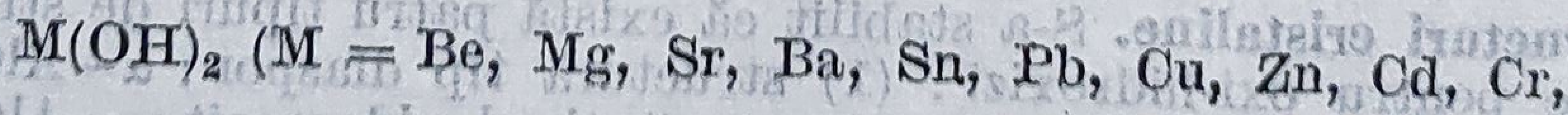
$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Reacţia de dublu schimb între sarea unui metal şi un hidroxid alcalin, alcalino-pămîntos sau soluţie de amoniac se utilizează pentru obţinerea hidroxizilor tuturor metalelor. Baza utilizată în reacţie trebuie să fie astfel aleasă încît metalul component să formeze cu anionul sării un compus greu solubil, cînd hidroxidul rezultat este solubil şi invers, cînd rezultă un hidroxid greu solubil. Un factor care trebuie luat în considerație este *p*H-ul; avînd în vedere că fiecare hidroxid are un domeniu de precipitare, depăşirea acestuia conduce la dizolvarea hidroxizilor cu caracter amfoter.

Pe această cale se obţin industrial hidroxidul de sodiu (metoda caustificării sodei), hidroxidul de magneziu (din apă de mare şi $Ca(OH)_2$); ca şi hidroxizii unui număr foarte mare de metale:



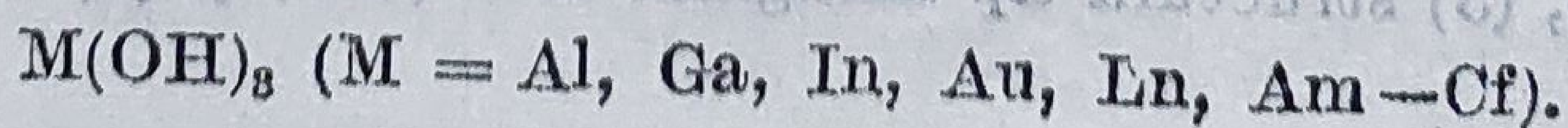
$$MOH \ (M = Li,\ K,\ Tl);$$



$$M(OH)_2 \ (M = Be,\ Mg,\ Sr,\ Ba,\ Sn,\ Pb,\ Cu,\ Zn,\ Cd,\ Cr,$$



$$Mn,\ Fe,\ Co,\ Ni);$$



$$M(OH)_3 \ (M = Al,\ Ga,\ In,\ Au,\ Ln,\ Am-Cf).$$

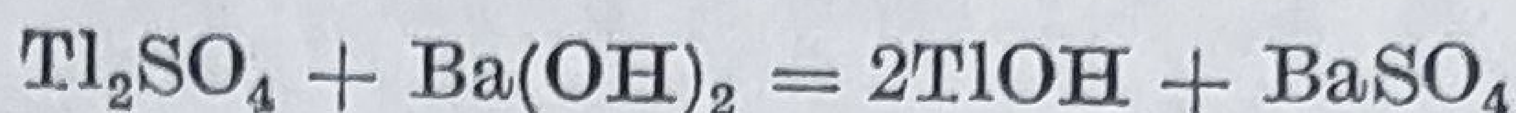
Cîteva exemple de reacţii care ilustrează această metodă:



$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2LiOH + BaSO_4$$



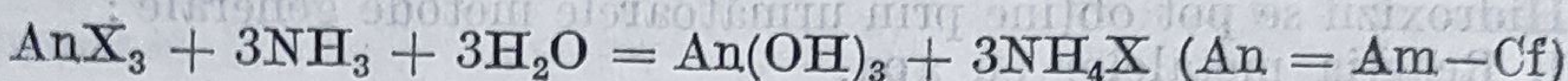
$$BaSiO_3 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + Na_2SiO_3$$



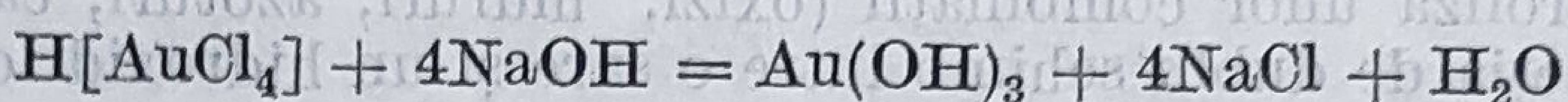
$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2TlOH + BaSO_4$$



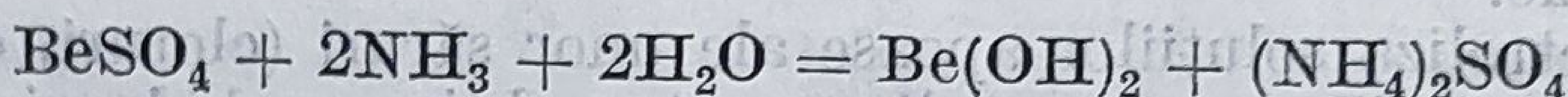
$$LnX_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Ln(OH)_3 + 3NH_4X$$



$$AnX_3 + 3NH_3 + 3H_2O = An(OH)_3 + 3NH_4X \quad (An = Am-Cf)$$



$$H[AuCl_4] + 4NaOH = Au(OH)_3 + 4NaCl + H_2O$$



$$BeSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = Be(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Ultima ecuaţie corespunde reacţiei finale efectuate în cadrul procedeului calcar-sulfat de obţinere a $Be(OH)_2$ din beril ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$).

Metoda electrolizei soluţiilor apoase concentrate ale unor săruri ($NaCl$, KCl, $LiCl$, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3, $BaCl_2$) se aplică pentru obţinerea la scară industrială a hidroxizilor acestor metale. Procedeul cu catod de mercur este de preferat, deoarece pentru hidroliza amalgamului format:

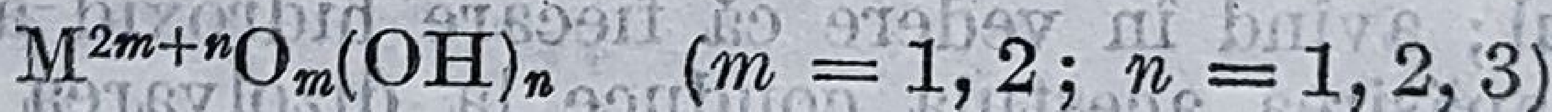


$$MHg_n + H_2O = MOH + nHg + 1/2H_2$$

se poate utiliza cantitatea de apă corespunzătoare concentraţiei dorite de hidroxid şi de asemenea, procedeul conduce la un produs mai pur faţă de cel cu catod de fier.

8.4. OXI-HIDROXIZI

Un număr de elemente, în special cele trivalente (Al, Ga, Tl, Au, Ln, Mn, Fe, Co, Ni) dar şi altele în stări de oxidare superioare: V(IV), Mo(V), An(VI), Np(VII) formează compuşi intermediari din punctul de vedere al compoziţiei chimice între oxizi şi hidroxizi denumiţi oxi-hidroxizi, de formulă generală:



$$M^{2m+n}O_m(OH)_n \quad (m = 1, 2;\ n = 1, 2, 3)$$

Dintre aceştia, mai mult studiaţi sînt compuşii $AlO(OH)$ şi $FeO(OH)$, care există în cel puţin două forme cristaline (α, γ), compuşii din seria α fiind mai stabili decît cei din seria γ. Denumirile acestor compuşi, mulţi dintre ei apărînd şi în natură ca minerale, sînt: diaspor, α-$AlO(OH)$, goethit, $\alpha-FeO(OH)$, böhmit, $\gamma-AlO(OH)$ şi lepidocrocit, $\gamma-FeO(OH)$.

Structuri cristaline. S-a stabilit că există patru tipuri de structuri cristaline pentru oxi-hidroxizi: (1) structură tip diaspor: $\alpha-AlO(OH$, α-$FeO(OH)$ şi α-$MnO(OH)$, (2) structură tip lepidocrocit: γ-$AlO(OH)$ şi $\gamma-FeO(OH)$, (3) structură tip manganit $MnO(OH)$ şi (4) structură tip $HCrO_2$.

Structura diasporului, $\alpha-AlO(OH)$, constă în esență din atomi de oxigen strîns împachetați cu atomii de aluminiu care se află în unele goluri octaedrice; structura poate fi considerată ca fiind construită din benzi infinite de tipul brucitei, $Mg(OH)_2$, legate prin atomii de oxigen din vîrfurile octaedrilor $[AlO_6]$. Atomul de hidrogen se află puțin deplasat față de axa O—O a punții O—H—O.

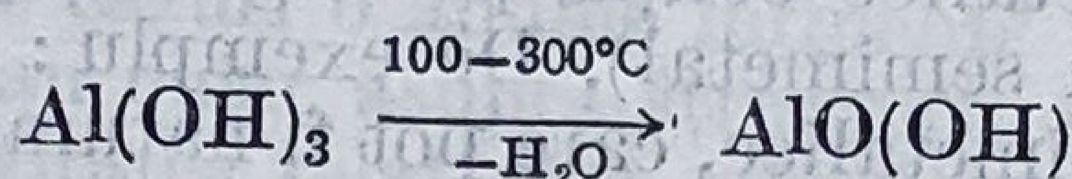
Structura lepidocrocitului, $\gamma-FeO(OH)$, constă din octaedri distorsați $[FeO_6]$ în straturi complexe, între care există legături prin punți de hidrogen.

Structura manganitului, $MnO(OH)$, este asemănătoare cu aceea a diasporului; există două straturi de atomi de oxigen neechivalenți, implicați în legături de hidrogen ($d_{O-H-O} = 0{,}265$ nm, dar în timp ce în $\alpha-MnO(OH)$, ionul de mangan are o înconjurare octaedrică regulată ($d_{Mn-O} = 0{,}189$ nm), în manganit ionul Mn(III) are o stereochimie octaedrică distorsată tetragonal cu patru legături Mn—O de 0,188 nm și două legături Mn—O de 0,23 nm.

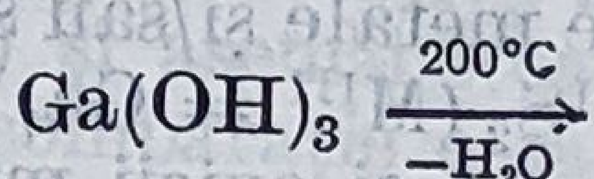
În tipul de structură $HCrO_2$, ca și la CdI_2, $Mg(OH)_2$, atomii de oxigen dintr-un strat se află exact deasupra celor din stratul inferior; structura în ansamblu nu este compactă, iar între straturi se stabilesc legături prin punți de hidrogen.

Metode de obținere. Oxi-hidroxizii se obțin prin următoarele metode:

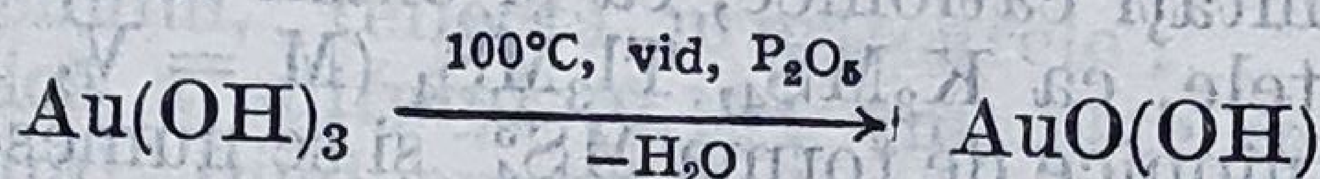
1. Deshidratarea termică controlată a hidroxizilor:



$$Al(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{100-300°C} AlO(OH)$$

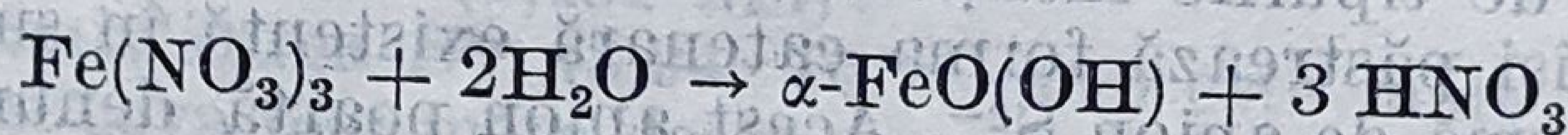


$$Ga(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{200°C} GaO(OH)$$



$$Au(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{100°C,\ vid,\ P_2O_5} AuO(OH)$$

2. Hidroliza la cald a sărurilor sau combinațiilor complexe:



$$Fe(NO_3)_3 + 2H_2O \rightarrow \alpha\text{-}FeO(OH) + 3\,HNO_3$$

3. Oxidarea în aer sau cu agenți oxidanți a hidroxizilor $M(OH)_2$ (M = Fe, Co, Ni).

CAPITOLUL 9

SULFURI METALICE

9.1. GENERALITĂȚI

Sub denumirea de sulfuri sînt cunoscute combinațiile de formă generală E_nS_m, în care E reprezintă un element cu caracter metalic sau unul situat la limita dintre metale și nemetale.

Sulfurile mai sînt considerate ca săruri provenite de la acidul sulfhidric, H_2S, deși nu toate prezintă caracter de săruri.

În funcție de numărul elementelor de natură diferită, care sînt conținute în formula minimală în afară de sulf, sulfurile pot fi privite ca :

— sulfuri monometalice sau binare ;
— sulfuri polimetalice sau mixte.

Sulfurile monometalice conțin pe lîngă sulf, un singur element de altă natură (metal sau semimetal). De exemplu : Cu_2S, CuS, HgS, FeS, Na_2S, etc. Sulfurile polimetalice, care pot fi naturale sau obținute în laborator, conțin un număr mai mare de metale și/sau semimetale. Dintre acestea, unele, cum ar fi $CuFeS_2$, $CuM^{III}S_2$ (M^{III} = Ga, In, Tl, Al), conțin metalele sub formă de unități cationice, ca și oxizii micști și pot fi denumite sulfuri mixte. În altele, ca K_3MS_4, Tl_3MS_4 (M = V, Nb, Ta), sulful este conținut în unități anionice de forma MS_4^{3-} și se numesc tiosăruri. Acestea pot fi considerate și sulfuri complexe.

În afară de tipurile menționate, mai există o categorie de sulfuri în care sulful își păstrează forma catenară existentă în sulful elementar și apare sub formă de anion S_x^{2-}. Acest anion poartă denumirea de anion polisulfură iar combinațiile sînt polisulfuri. Se cunosc polisulfuri pentru metalele alcaline și alcalino-pămîntoase precum și pentru o serie de metale de tip *p* sau *d*.

Sulfurile reprezintă o clasă de combinații deosebit de importantă, multe dintre acestea existînd în stare naturală ca minerale și constituind principala formă sub care se găsesc în natură numeroase metale și semimetale. Sulfuri naturale ce cunosc pentru următoarele elemente :

V	—	—	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
		Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

După cum rezultă din datele de mai sus, majoritatea elementelor grele de tip *p* începînd cu cele situate în perioada a IV-a a sistemului periodic, cu excepția halogenilor, precum și o mare parte dintre metalele de tip *d*, în special cele situate la sfîrșitul seriilor de metale tranziționale se găsesc în natură sub formă de sulfuri. Aceasta denotă că sulfurile sînt printre combinațiile cele mai stabile ale acestor elemente.

Pentru o mai bună înţelegere a chimiei sulfurilor este oportună prezentarea unor aspecte cu caracter general asupra sulfului.

Referitor la particularităţile electronice ale sulfului, particularităţi implicate în interacţia chimică, se pot face următoarele precizări:

— ca şi în cazul oxigenului, comportarea chimică a sulfului în reacţie cu metalele poate fi interpretată, într-o primă aproximaţie, prin tendinţa acestuia de a realiza o configuraţie de octet;

— la o asemenea configuraţie se poate ajunge prin acceptare de doi electroni cînd se formează ionul S^{2-}, prin punere în comun a celor doi electroni impari cînd funcţionează ca dicovalent, —S—, sau prin punerea în comun a unui electron şi acceptarea concomitentă a celui de al doilea cu formarea ionilor HS^- sau $-S^-$;

— avînd în vedere că numai prima etapă de ionizare de forma $S + e^- \rightarrow S^-$ este caracterizată printr-un efect exoterm (201 kJ/mol), iar cea de a doua care ar duce la ionul S^{2-} este endotermă, este mai probabil ca legătura chimică în sulfuri să aibă un caracter intermediar între ionic şi covalent;

— la fel ca şi oxigenul, după realizarea într-un anume mod a configuraţiei de octet, sulful rămîne cu dublete de electroni neparticipante, devenind un potenţial donor π;

— spre deosebire de oxigen însă, sulful posedă orbitali $3d$ vacanţi, ceea ce determină posibilitatea apariţiei unor proprietăţi π-acceptoare, care pot avea în unele cazuri o anume influenţă asupra stabilizării suplimentare a sulfurilor sau chiar asupra structurii acestora;

— electronegativitatea relativă a sulfului (2,58) este mai mică decît cea a oxigenului (3,44) şi asemănătoare cu a iodului (2,66).

De asemenea, o comparaţie a razelor atomice şi ionice ale sulfului, halogenilor şi oxigenului, reflectă următoarele:

— raza atomică a sulfului (0,104 nm) este mai mare decît cea a oxigenului (0,073 nm), fiind cuprinsă între cea a clorului şi bromului;

— raza ionică a S^{2-} (0,182 nm) este mai mare decît a O^{2-} (0,136 nm) şi practic egală cu a Cl^- (0,181 nm);

— polarizabilitatea S^{2-} ($8,94 \cdot 10^{-24}$ cm^3) este mult mai mare decît a ionului O^{2-} şi ceva mai mare decît cea a iodului I^-.

Spre deosebire de oxizi, combinaţii în care metalul îşi manifestă starea de oxidare maximă, în sulfuri în majoritatea cazurilor nu apar stările de oxidare maxime. Chiar în cazul osmiului şi ruteniului, metale care în oxizi prezintă cele mai înalte stări de oxidare cunoscute (VIII), sulfurile OsS_4 şi respectiv RuS_4, a căror existenţă este menţionată în literatură, s-a constatat că sînt de fapt nişte oxosulfuri de forma $OsS_{(3,5-x)}O_x$ $(0,1 < x \leqslant 1,8)$. Aceşti compuşi pierd ireversibil sulf la uşoară încălzire, trecînd în disulfuri OsS_2 şi respectiv RuS_2.

Se pare că cea mai înaltă stare de oxidare pe care o poate atinge un metal în sulfuri este (VII) şi se întîlneşte în cazul Tc_2S_7 şi Re_2S_7.

Această comportare diferită a sulfului faţă de metale, comparativ cu cea a oxigenului, îşi are explicaţia în afinitatea pentru electroni mai scăzută a sulfului în comparaţie cu cea a oxigenului. Astfel, în reacţie cu metalele mai puţin electropozitive, sulful nu este un oxidant suficient de puternic pentru a determina implicarea tuturor electronilor de valenţă ai metalului în interacţia chimică.

Dimpotrivă, datorită caracterului reductor al ionului sulfură, S^{2-}, comparativ cu ionul O^{2-}, în sulfuri se stabilizează de multe ori stări

oxidare inferioare ale metalelor. Ca exemplu, în cazul aurului nu se cunoaşte oxidul Au_2O, pe cînd sulfura, Au_2S, este o combinaţie stabilă, care se poate obţine în soluţie apoasă. De asemenea, în sulfura de cupru, CuS, în care metalul ar trebui să fie în stare de oxidare (II), s-a constatat că în realitate este monovalent, produsul fiind diamagnetic.

Pornind tot de la electronegativitatea mai scăzută a sulfului comparativ cu cea a oxigenului, asociată cu polarizabilitatea mai mare a ionului S^{2-}, este de aşteptat şi datele existente o confirmă, ca legătura chimică să fie mai pronunţat covalentă în sulfuri decît în oxizi. De asemenea, pe baza aceloraşi considerente se poate interpreta preferinţa mai mare a unor metale pentru sulf şi a altora pentru oxigen (v. cap. 4).

În sulfuri, mai mult decît în oxizi, apar unele proprietăţi metalice, mai ales în cazul sulfurilor naturale sau a celor obţinute prin metode termice sau care sînt supuse unor tratamente termice după obţinere.

Prezenţa unor asemenea proprietăţi poate fi asociată tot cu electronegativitatea mai scăzută a sulfului, care, spre deosebire de oxigen, în interacţie cu metalele, produce o diminuare a sarcinii cationului. Aceasta face ca repulsiile electrostatice între cationi să fie mai mici, şi o parte dintre electronii rămaşi pe metal să poată interacţiona formînd unele legături metal-metal.

Aşa cum s-a menţionat, la sulf volumul atomic şi cel ionic sînt mult mai mari decît la oxigen şi se aseamănă din acest punct de vedere cu clorul şi bromul. Aceasta face ca din punct de vedere structural, sulfurile să manifeste asemănări mai mari cu halogenurile şi într-o măsură mai mică cu oxizii. Pe de altă parte, este de aşteptat ca între sulfuri, seleniuri şi telururi să se manifeste asemănări de comportare mai mari decît între sulfuri şi oxizi. În seria oxizi-sulfuri-telururi se contată o accentuare a proprietăţilor metalice. Aceasta este o consecinţă a scăderii caracterului de nemetal de la oxigen de telur şi a creşterii în acelaşi sens a caracterului metalic. Ca urmare, dacă se compară oxizii, sulfurile, seleniurile şi telururile aceluiaşi metal, de preferat cu aceeaşi stoichiometrie, se observă că telururile prezintă o mare asemănare cu sistemele de tip aliaj.

Sulfurile, mai mult decît oxizii, se caracterizează printr-o mare varietate de forme şi faze nestoichiometrice între compoziţiile limită determinate de stoichiometrie.

Ca şi în cazul oxizilor, sulfurile metalice pot fi clasificate în funcţie de caracterul acid şi respectiv bazic al acestora, în sulfuri bazice, acide şi amfotere. Această clasificare este mai puţin obişnuită la sulfuri şi ne vom referi la unele aspecte în capitolul de proprietăţi chimice.

Un alt citeriu de clasificare este natura legăturii chimice, care se reflectă în general în tipul de structură. În raport cu acest criteriu se deosebesc sulfuri ionice, sulfuri covalente şi sulfuri intermediare.

9.2. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A SULFURILOR

9.2.1. ASPECTE GENERALE

După criteriul structural, sulfurile pot fi clasificate în următoarele tipuri:

— sulfuri ionice;
— sulfuri covalente;
— sulfuri cu structuri stratificate.

Clasificarea structurală a sulfurilor în sulfuri ionice și covalente, mai mult decît în cazul altor combinații ale metalelor, este destul de relativă. Avînd în vedere particularitățile ionului sulfură, S^{2-}, o delimitare netă între aceste tipuri de sulfuri este dificilă. Astfel, chiar într-o serie de cazuri, pentru care criteriul structural reclamă compuși cu caracter ionic tipic, alte proprietăți ale acestora reflectă o contribuție apreciabilă de legătură covalentă. Dacă ne referim de exemplu la sulfura de plumb, PbS, aceasta cristalizează în rețea de tip clorură de sodiu însă nu prezintă comportare caracteristică unui compus ionic.

Sulfuri ionice atît prin natura rețelei precum și prin comportarea generală sînt cele ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase de la magneziu la bariu.

Pentru restul sulfurilor metalelor din grupele A precum și pentru cele ale metalelor tranziționale, este caracteristică contribuția concomitentă a ambelor tipuri de interacție. În multe cazuri apare și o contribuție importantă de legătură metalică, care este mai accentuată în cazul sulfurilor metalelor tranziționale, reflectîndu-se în proprietățile acestora.

Așa cum s-a mai menționat, stereochimia sulfurilor în stare solidă diferă în mare parte de cea a oxizilor, manifestînd asemănări structurale cu halogenurile metalelor caracterizate prin aceeași stoichiometrie. Astfel, ionul O^{2-} puțin polarizabil și cu o rază ionică mică, preferă aproape întotdeauna o înconjurare simetrică. Ionul S^{2-}, cu rază ionică mai mare și puternic polarizabil, manifestă preferință pentru înconjurări asimetrice. Aceasta, în special în cazul compușilor pe care îi formează cu cationi cu sarcină mare.

O altă trăsătură caracteristică a sulfurilor este cea referitoare la tendința acestora de a prezenta numere de coordinație mai mici decît în cazul oxizilor. Aceasta poate fi o consecință a impedimentelor sterice determinate de volumul mai mare al anionului S^{2-} pe de o parte sau a caracterului mai covalent al interacției chimice pe de altă parte. În funcție de natura metalului, în condiții în rest comparabile, poate fi dominantă una sau alta dintre aceste influențe, sau pot opera ambele în același timp. Sînt utile cîteva precizări cu caracter general privind preferința cationilor pentru anumite numere de coordinație (cu referiri la distribuția spațială a anionilor) în funcție de configurația electronică a cationilor.

Numărul de coordinație pentru cationii cu configurație de gaz rar, s^2p^6, este determinat de factori geometrici. În funcție de valoarea raportului dintre raza cationilor și cea a anionului sulfură, cifrele de coordinație pot fi 3, 4, 6, 7, 8 sau în unele cazuri chiar mai mari. Cu toate acestea, numărul de coordinație este limitat de stoichiometria compușilor. Astfel, deși față de halogeni metalele alcaline preferă o coordinare octaedrică cu excepția cesiului, în monosulfuri, M_2S, ca și în oxizi, înconjurarea cationilor este tetraedrică în toate cazurile, deoarece sulful nu poate depăși cifra de coordinare 8. Cationii metalelor din grupa a II-a, cu excepția celui de beriliu pentru care cifra de coordinație 4 este cea caracteristică, preferă coordinare octaedrică.

Ionii trivalenți ai lantanoidelor reprezintă un exemplu a influenței volumului cationului asupra stereochimiei compușilor. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că, odată cu scăderea razei ionice în grupă ca o consecință a fenomenului contracției lantanoidice, are loc scăderea numărului de coordinație de la opt, la șapte și la șase. În acest caz, în aceeași sulfură

se întîlnesc deseori numere de coordinaţie mixte. Ionul Al^{3+} este în mod obişnuit tetraedric faţă de sulf şi mai rar este coordinat octaedric.

Cationii care au tot o simetrie sferică dar configuraţie d^{10}, prezintă în cele mai frecvente cazuri tendinţă pentru coordinarea tetraedrică şi mai rar pentru cea octaedrică. Astfel, ionii de Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+} şi Sb^{5+} sînt totdeauna tetraedrici iar In^{3+} şi Sn^{4+} prezintă atît o înconjurare tetraedrică cît şi una octaedrică.

Ionii metalelor tranziţionale în stări de oxidare maxime, cu excepţia celor mai voluminoşi ca Ti^{4+}, Zr^{4+} şi Hf^{4-}, preferă coordinarea tetraedrică mai ales în tioanioni de forma MS_4^{p-} ($M = V^{5+}$, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} Re^{7+}), sulfurile neutre fiind amorfe.

Din considerente de cîmp cristalin, este de aşteptat ca ionii metalelor tranziţionale în stări mai joase de oxidare decît starea de oxidare de grupă, să prefere o coordinare octaedrică. În general, stereochimia sulfurilor acestor metale confirmă cele aşteptate dar cu unele excepţii. De exemplu, ionul Fe^{3+} cu configuraţie d^5 — spin maxim, cu simetrie sferică, prezintă în mod obişnuit o coordinare tetraedrică. Aceeaşi stereochimie este întîlnită în unele cazuri şi pentru ionii Mn^{2+}, Fe^{2+} şi Co^{2+} în modificaţiile metastabile ale sulfurilor MnS, FeS, CoS, izomorfe cu ZnS.

Ionii de Pd^{2+} şi Pt^{2+} cu configuraţie d^8 — spin minim, ca şi în alţi compuşi, prezintă în sulfuri o înconjurare plan-pătrată favorizată de energia de stabilizare în cîmp cristalin. Ionul de Ni^{2+}, cu aceeaşi configuraţie d^8, prezintă în NiS, modificaţia stabilă la temperatură joasă, o înconjurare de piramidă pătrată iar în modificaţia stabilă la temperatură ridicată una octaedrică. O asemenea comportare diferită a ionului de Ni^{2+} comparativ cu Pd^{2+} şi respectiv Pt^{2+}, toţi cu configuraţie d^8, nu apare numai în sulfuri ci şi în alte combinaţii cu anioni voluminoşi, pentru care un aranjament plan-pătrat ar fi mai puţin favorizat de repulsiile sterice între liganzi. Atît structura plan-pătrată cît şi cea de piramidă cu bază pătrată pot fi privite ca nişte cazuri limită ale unor distorsiuni de la simetria octaedrică.

Asemenea distorsiuni de la geometria aşteptată pentru un compus ionic sînt frecvente şi, ca şi în cazul altor combinaţii, sînt determinate de gradul de legătură covalentă, de apariţia legăturilor metal-metal sau sulf-sulf sau de cîmpul cristalin.

Cationii metalelor din cea de a doua şi a treia serie tranziţională, în stări de oxidare inferioare, în special cei care conţin unu sau doi electroni în nivelele $4d$ şi respectiv $5d$, preferă o stereochimie de prismă trigonală în locul uneia ideale de tip octaedric. Asemenea înconjurare a fost pusă în evidenţă atît în disulfuri de forma MS_2 ($M = Mo$, W, Nb) precum şi în unele monosulfuri.

Pentru ionii cu configuraţie de $18 + 2$ electroni, elemente situate în general la limita dintre metale şi nemetale, se constată o coordinare trigonal-piramidală. Aceşti ioni participă la legătură într-o stare de hibridizare sp^3. În această stare, unul dintre orbitalii hibrizi este ocupat de perechea de electroni rămînînd în esenţă de nelegătură. Ceilalţi trei orbitali hibrizi neocupaţi se combină cu orbitalii ocupaţi ai ionului sulfură conducînd la o coordinare trigonal-piramidală. Această stereochimie este caracteristică ionului As^{3+}, a fost pusă în evidenţă în mineralul $AgAsS_2$ şi poate fi privită ca un tetraedru distorsionat.

O asemănare structurală între oxizi şi sulfuri se rezumă doar la metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, mangan şi zinc pentru care sînt

caracteristice cele mai simple structuri. Aceste structuri pot fi privite ca împachetări compacte ale ionilor sulfură în care cationii metalici ocupă goluri tetraedrice sau octaedrice.

În ce privește sulfurile celorlalte metale din grupe reprezentative și tranziționale, nu se întîlnesc în general analogii de comportare din acest punct de vedere. În aceste cazuri, cele mai frecvente structuri sînt cele stratificate, care se întîlnesc mai ales în clasa halogenurilor, cu prototipuri structurale nespecifice oxizilor.

9.2.2. TIPURI DE STRUCTURI

Pe baza discuțiilor anterioare, se vor prezenta în continuare principalele tipuri de structuri întîlnite în cazul sulfurilor după stoichiometria acestora.

Sulfuri de forma M_2S. Sulfurile din această clasă prezintă cel mai frecvent structură de tip antifluorină cu coordinația 4 : 8. Este o structură tridimensională de tip ionic (v. fig. 7.4). Sulfurile cu această stoichiometrie sînt cele ale metalelor alcaline, ale metalelor din grupa I B și Tl_2S. Mai există o serie de sulfuri în care se întîlnește același raport de combinare dar care nu corespund stărilor de oxidare normale, fiind în general faze nestoichiometrice. În rețeaua de tip antifluorină, anionul S^{2-} formează o împachetare cubică cu fețe centrate în care cationii ocupă toate golurile tetraedrice. Ionul S^{2-} este înconjurat de 8 ioni M^+ situați în vîrfurile unui cub. Dacă în cazul sulfurilor metalelor alcaline, compuși în esență ionici, coordinarea cationilor este tetraedric regulată, în cazul Cu_2S cationii sînt ușor deplasați din centrul tetraedrului spre unul din vîrfuri sau spre una din muchii. Aceasta duce la deformarea ușoară a rețelei, trecîndu-se de la coordinarea tetraedrică spre una plan-trigonală sau chiar digonală. Această comportare a ionului Cu^+ este o consecință a efectelor de polarizare, care fac să se accentueze caracterul covalent al legăturii Cu—S. Pe de altă parte, scăderea simetriei față de cea tetraedrică ideală reprezintă așa cum se știe una din modalitățile de stabilizare a unor specii de ioni. Raza ionică mai mică a ionului Cu^+ comparativ cu cea a ionilor metalelor alcaline pledează de asemenea pentru numere de coordinație mai scăzute.

Atît Cu_2S cît și Ag_2S prezintă mai multe modificații cristaline. Modificația Ag_2S stabilă la temperatura camerei este monoclinică. În această rețea, jumătate din atomii de argint sînt implicați într-un lanț în zig-zag în care alternează cu atomi de sulf, de formă —S—Ag—S—Ag—, și sînt dicoordinați aproape liniar. Cealaltă jumătate leagă între ele două asemenea lanțuri prezentînd o înconjurare tetraedric distorsionată. Tendința argintului spre coordinare liniară este cunoscută și în alți compuși corespunzînd unei hibridizări *sp*. În compusul CuAgS cu structură înrudită cu Ag_2S, se menține aceeași structură în lanț iar legătura dintre două lanțuri se realizează prin intermediul cuprului cu o coordinare plan-trigonală. Preferința Ag_2S pentru acest tip de rețea denotă un caracter covalent al legăturii.

Sulfura de taliu, Tl_2S, adoptă o rețea stratificată de tip anti-CdI_2 (v. fig. 6.1). Polarizabilitatea mare a ionului Tl^+, relativ voluminos (0.171 nm) și cu configurație de 18 + 2 electroni, justifică o asemenea structură. Coordinarea este 3 : 6. Interacția slabă dintre două straturi vecine se

realizează prin intermediul atomilor de taliu care vin în imediata apropiere și este de tip van der Waals. S-ar putea ca dubletul $6s^2$ să aibă un anume rol în această interacție.

Sulfuri de tipul MS. Numărul sulfurilor din această clasă este mare aparținînd metalelor *s*, *p*, *d* și *f*.

Principalele tipuri de structuri întîlnite în cazul acestor sulfuri sînt următoarele :

— structură tip NaCl (6 : 6);
— structură tip blendă, ZnS (4 : 4);
— structură tip würtzită, ZnS (4 : 4);
— structură tip arseniură de nichel, NiAs (6 : 6).

Dacă primele trei tipuri de structuri sînt adeseori întîlnite și în cazul altor combinații (halogenuri, oxizi), ultima structură, care se mai numește și tip nichelină, este caracteristică numai sulfurilor sau altor combinații ale metalelor cu elemente cu electronegativitate scăzută (Se, Te, As, Sb).

În tabelul 9.1 sînt date principalele sulfuri, MS, care cristalizează în tipurile de rețele menționate.

Așa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 9.1, pentru sulfurile metalelor din grupe a II-a A cu excepția beriliului, precum și pentru Pb, Eu și α-MnS este caracteristică structura de tip clorură de sodiu. Aceasta, așa cum se știe, este o rețea tridimensională specifică compușilor ionici, în care cationii M^{2+} își realizează cifrele de coordinație caracteristice. Sulfura de europiu, EuS, adoptă același tip de rețea ca urmare a razei ionice apropiate de cea a ionului Ba^{2+} și a particularităților structurii electronice a cationului. Sulfura de mangan, MnS, prezintă trei modificații cristaline. Cea mai stabilă, forma α, de culoare verde, adoptă o rețea de tip NaCl, iar celelalte două conțin mangan coordinat tetraedric și au structură de tip blendă respectiv würtzită. Ultimele două forme β și γ sînt mai puțin stabile. α-MnS este singura sulfură a unui metal tranzițional de tip *d* care cristalizează în rețea tip NaCl. Din spectrul electronic înregis-

Tabelul 9.1. Tipuri de structuri pentru sulfurile de forma MS

Natura rețelei	Sistem cristalin	Denumirea structurii	Nr. de coordinație	Sulfuri
Ionică	Cubic	Clorură de sodiu	6 : 6	MgS, CaS, SrS, BaS
Covalentă sau parțial covalentă	Cubic	Clorură de sodiu	6 : 6	PbS, α-MnS, EuS
	Cubic	Blendă	4 : 4	BeS, β-MnS, ZnS, CdS, HgS
	Ortorombic	Clorură de sodiu distorsionată	6 : 6	GeS, SnS
	Tetragonal	Cooperit	4 : 4	PtS, PdS
	Hexagonal	Würtzită	4 : 4	ZnS, γ-MnS, CdS, HgS
	Hexagonal	Arseniură de nichel	6 : 6	NiS, TiS, VS, NbS, FeS, CoS

trat pentru α-MnS s-a constatat că înconjurarea ionului Mn^{2+} este octaedrică. Pe baza acelorași determinări s-a definit ionul S^{2-} ca ligand de cîmp slab. Pe de altă parte, valoarea parametrului nefelauxetic, $\beta = 0{,}81$ (v. cap. 12) denotă că interacțiile Mn—S sînt predominant electrostatice. Natura ionică a sulfurii de mangan poate fi corelată cu configurația simetrică, relativ stabilă, de tip $3d^5$ — spin maxim a ionului Mn^{2+}.

Referitor la sulfurile elementelor din grupa a IV-a A, GeS, SnS şi PbS, toate cristalizează în reţea tip clorură de sodiu, însă în cazul primelor două reţeaua este distorsionată. Distorsiunea de la tipul ideal de reţea constă în deplasarea atomilor din centrele octaedrelor de coordinaţie, astfel încît, fiecare atom metalic se apropie mai mult de trei din atomii de sulf formînd o piramidă trigonală, alţi trei atomi de sulf rămînînd la o distanţă mai mare. Aceeaşi este şi înconjurarea sulfului. Rolul dubletului s^2 în stabilirea unei asemenea stereochimii a fost discutat anterior. Deşi PbS are o structură ionică, unele proprietăţi cum ar fi culoarea neagră, proprietăţile semiconductoare, luciul metalic caracteristic, solubilitatea scăzută, duc la concluzia că în asemenea compus se suprapun interacţii de natură diferită şi anume ionică, covalentă şi chiar metalică. Asemănarea structurală dintre PbS şi sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase este o consecinţă a valorilor apropiate ale razelor ionice ale acestora.

Un alt tip de reţea caracteristică mai ales sulfurilor precum şi halogenurilor de cupru (I) şi mai puţin frecventă pentru oxizi este cea de tip blendă (ZnS). Aşa cum rezultă din tabelul 9.1, în acest tip de reţea cristalizează sulfurile de beriliu, zinc, cadmiu, mercur şi una dintre modificaţiile MnS. Cu excepţia BeS, toate celelalte prezintă cel puţin dimorfism cu una din forme de tip würtzită (ZnS). Atît în modificaţia de tip blendă cît şi în cea de tip würtzită coordinarea este tetraedrică atît pentru ionii metalici cît şi pentru anioni (fig. 9.1 şi 9.2).

În blendă, sulfurul prezintă o împachetare cubică cu feţe centrate, iar în würtzită una hexagonal compactă. În ambele cazuri cationii ocupă jumătate din golurile tetraedrice. Reţeaua de tip blendă aminteşte de cea a diamantului care este o reţea atomică. Din determinările de distanţe interatomice pentru aceste sulfuri, se constată că acestea corespund sumei razelor atomice. Aceasta duce la concluzia că forţele de coeziune din asemenea reţele sînt covalente. De fapt, dacă în ZnS legătura ar fi predominant ionică, aceasta ar trebui să adopte o structură de tip clorură de sodiu, aşa cum rezultă din valoarea raportului între raza cationului şi cea a anionului (0,63). În realitate, domină interacţiile de natură covalentă determinînd scăderea numărului de coordinaţie la patru. Preferinţa pentru aceste tipuri de reţele se constată în general la combinaţii ale metalelor caracterizate prin energii de ionizare relativ mari, volume atomice relativ mici, configuraţie electronică d^{10}, cu anioni puternic polarizabili.

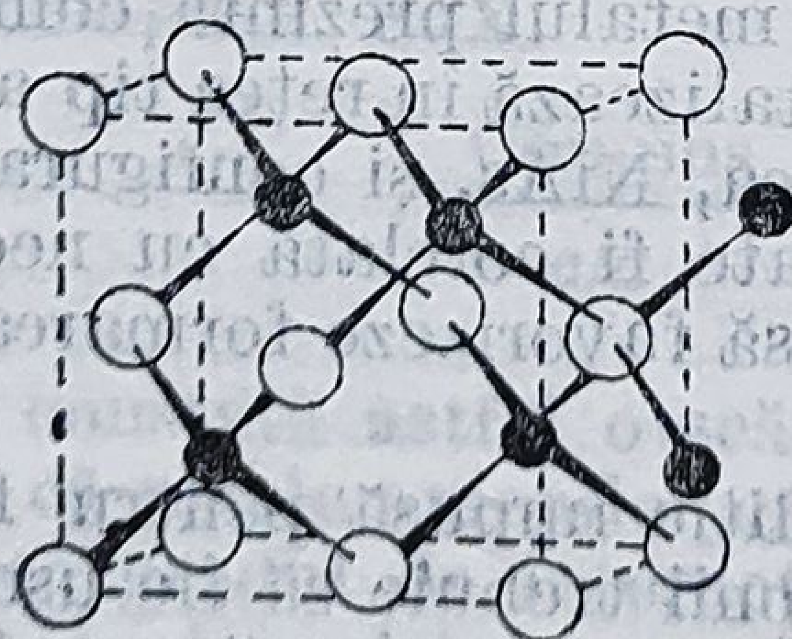


Figura 9.1. — Reţea de tip blendă.

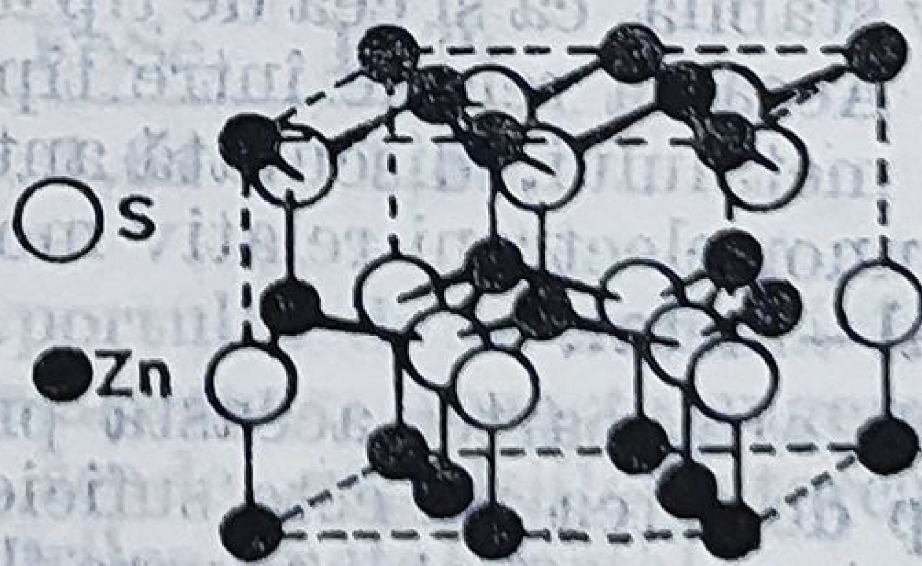


Figura 9.2. — Reţea de tip würtzită.

În cazul sulfurii de zinc, modificaţia de tip blendă este stabilă în condiţii normale iar cea de tip würtzită este forma stabilă peste 1000° C. Pentru CdS forma stabilă în condiţii normale este cea de tip würtzită, care la temperatură ridicată trece în blendă.

Aşa cum ar fi de aşteptat, creşterea presiunii ar trebui să determine creşterea compactităţii reţelei cristaline. Astfel se întîmplă atît cu blenda cît şi cu würtzita care la presiuni înalte pot fi transformate într-o modificaţie tip clorură de sodiu.

Interesantă este structura HgS pentru care modificaţia neagră, obţinută prin precipitare în soluţie, adoptă o reţea tip blendă; la 386° C aceasta trece în forma roşie (cinabru), care se găseşte şi în natură. Transformarea este exotermă ceea ce înseamnă că forma roşie este cea stabilă. Cinabrul prezintă o structură hexagonală care conţine lanţuri elicoidale de forma —Hg—S—Hg—S—, ca şi oxidul de mercur. Pentru această formă distanţa Hg—S în lanţ este de 0,236 nm iar între două lanţuri vecine de 0,31 nm. În acest tip de reţea mercurul este dicoordinat aproape liniar iar sulful coordinat tetraedric distorsionat. Se poate aprecia că legătura Hg—S este covalentă.

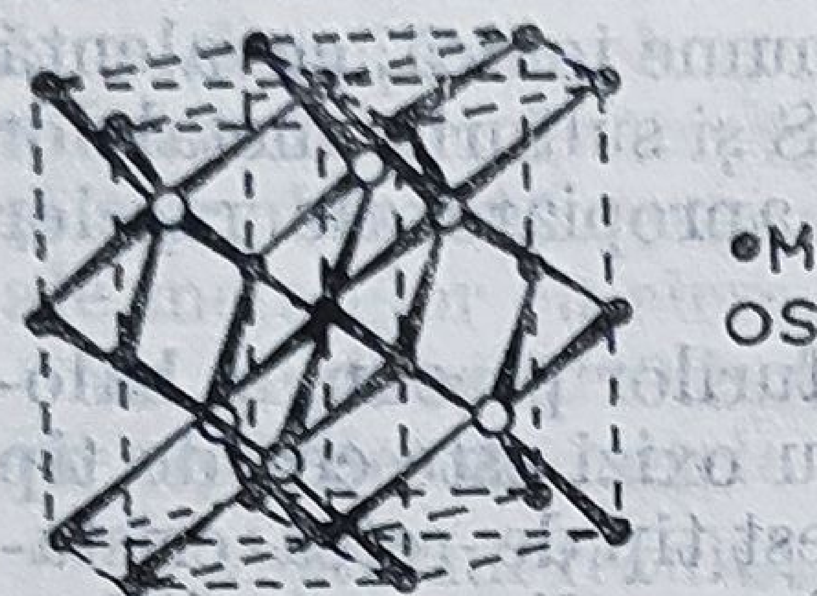


Figura 9.3. — Reţea tip arseniură de nichel (NiAs).

Un tip de structură neintîlnită în cazul oxizilor şi halogenurilor dar frecventă în sulfuri este cea de tip arseniură de nichel, cu prototip structural NiAs (fig. 9.3).

Acest tip de reţea poate fi considerat ca o reţea hexagonală compactă, în care fiecare anion se găseşte la distanţă egală faţă de şase cationi metalici situaţi în vîrfurile unei prisme trigonale regulate. Atomii metalici sînt înconjuraţi de şase anioni situaţi în vîrfurile unui octaedru uşor deformat, avînd la o distanţă ceva mai mare încă doi atomi metalici, în aşa fel încît cifra de coordinaţie poate fi considerată opt. Deformarea octaedrului constă în faptul că patru dintre distanţele metal-nemetal sînt ceva mai scurte decît celelalte două. Ceea ce este caracteristic pentru acest tip de reţea este formarea unor lanţuri de atomi de metal paralele cu axa *c* a reţelei. Sulfurile care adoptă acest tip de reţea au proprietăţi metalice.

Structura de tip arseniură de nichel nu este intîlnită la sulfuri ale metalelor *s* şi *p*, ci numai la cele ale metalelor tranziţionale.

Formarea unei astfel de reţele este favorizată de cationii cu subnivele de tip *d* incomplet ocupate, cu excepţia Mn(II) — d^5, care aşa cum s-a văzut adoptă o reţea diferită de aceasta. În reţea de tip arseniură de nichel cristalizează sulfurile MS (M = Ti, Ni, V, Nb, Fe, Co). Nici o sulfură de această stoichiometrie pentru care metalul prezintă configuraţia d^{10}, relativ stabilă, ca şi cea de tip d^5, nu cristalizează în reţea tip arseniură de nichel. Această relaţie între tipul de reţea, NiAs, şi configuraţia electronică a metalului, discutată anterior, poate fi corelată cu necesitatea prezenţei unor electroni relativ mobili care să favorizeze formarea legăturilor metal—metal.

Pe de altă parte, această primă condiţie impusă pentru formarea acestui tip de reţea nu este suficientă; anionii trebuie să fie uşor deformabili, pentru a conferi o anume flexibilitate reţelei care să permită interacţiile metal-metal. Un argument în acest sens îl constituie faptul că oxizii şi halogenurile care conţin asemenea cationi nu adoptă reţea tip NiAs.

Reţeaua tip arseniură de nichel se mai întîlneşte în cazul compuşilor MX unde X = Se, Te, As, Sb. După cum se vede, acestea sînt elemente cu electronegativitate relativ scăzută care în combinaţii cu metalele, lasă

o mare densitate de electroni pe metal, electroni capabili să contribuie la apariția legăturilor metal—metal.

Din datele prezentate în tabelul 9.2 se observă că structura de tip arseniură de nichel apare chiar și în cazul unui compus al Mn^{2+}, dar în combinații binare cu telurul.

Tabelul 9.2. Date comparative privind structura MX ($X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$)

Ioni metalici	r_M^{2+} (nm)	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Mn^{2+}	0,091	NaCl	NaCl	NaCl	NiAs
Fe^{2+}	0,083	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs

Avînd în vedere că structura tip NiAs poate fi privită și ca o rețea tip clorură de sodiu distorsionată, înseamnă că în acest caz distorsiunea este determinată în sensul menționat mai sus, de natura nemetalului pentru fiecare cation în parte. Apariția mai rapidă a distorsiunii încă de la sulfură în compușii FeX comparativ cu MnX, trebuie asociată cu particularitățile configurațiilor electronice ale cationilor, ilustrînd cele menționate anterior în acest sens. Analog cu Fe^{2+} se comportă Co^{2+} ($r_i = 0,082$ nm) și Ni^{2+} ($r_i = 0,078$ nm), în timp ce sulfurile corespunzătoare ale cationilor cu raze ionice apropiate de razele ionice ale acestora, dar cu configurație d^{10} sau d^0 cum sînt Zn^{2+} ($r_i = 0,083$ nm) și respectiv Mg^{2+} ($r_i = 0,078$ nm) cristalizează în alte tipuri de rețele.

Formarea unei rețele de tip arseniură de nichel este însoțită în general de micșorarea distanțelor interatomice comparativ cu cele așteptate pentru o interacție tipic ionică. Un exemplu în acest sens poate fi FeS pentru care distanța Fe—S determinată experimental este de 0,245 nm iar cea calculată din suma razelor efective ale ionilor este de 0,257 nm.

O altă caracteristică importantă a acestui tip de rețea este reducerea valorii raportului c/a (c și a sînt parametri ai rețelei) față de cea așteptată pentru o rețea hexagonală ideală. Aceasta este o consecință a formării legăturilor metal—metal care determină deformarea rețelei.

Pentru a ilustra cele menționate se pot urmări valorile acestui raport pentru compușii FeX.

Compus	FeS	FeSe	FeTe
c/a	1,68	1,64	1,49

Se constată astfel o scădere a raportului de la sulfură la telurură cu toate că razele anionilor cresc în același sens. Aceasta sugerează că pe măsură ce gradul de interacție ionică scade, repulsiile intercationice se diminuează, favorizînd apariția legăturilor metal-metal.

În tabelul 9.3 sînt prezentate distanțele metal-metal într-o serie de combinații de tip MX comparativ cu distanțele existente în rețeaua metalică. Așa cum se observă din tabel, distanța Ni—Ni în NiO este de 0,3 nm, ceea ce corespunde foarte bine cu distanța calculată de 0,299 nm pentru o rețea de tip NaCl. Dacă se ia 0,072 nm raza ionică a Ni^{2+} și razele anionilor S^{2-} și Se^{2-} date la sfîrșitul tabelului, distanța Ni—Ni calculată în

ipoteza unei structuri NaCl ar trebui să fie 0,362 nm și 0,382 nm pentru NiS și respectiv pentru NiSe. În realitate, cele două distanțe determinate experimental sînt de 0,323 nm și respectiv 0,322 nm așa cum rezultă din

Tabelul 9.3. **Distanțe interatomice M—M în MX (X = O, S, Se)**

Metal	*d* în metal (nm) (N.C. = 8)	*d* în MO (nm) (NaCl)	*d* în MS (nm) (NiAs)	*d* în MSe (nm) (NiAs)
Ti	0,284	0,300	0,328	—
V	0,262	0,290	0,325	—
Cr	0,252	—	0,331	—
Mn	0,208	0,315	0,358 (NaCl)	0,355
Co	0,244	0,307	0,330	0,334
Ni	0,244	0,300	0,323	0,322
r_{anion}	—	0,140	0,184	0,198

tabel. După cum se vede, distanța Ni—Ni în seleniură este mai mică decît în sulfură deși raza ionului Se^{2-} este mai mare decît a anionului S^{2-} și ar fi de așteptat o variație inversă. Această micșorare a distanței Ni—Ni poate fi o consecință a creșterii deformabilității anionului care se reflectă în accentuarea interacției de natură metalică.

Sulfura de mangan prezintă o comportare diferită față de celelalte, în sensul că distanța interatomică Mn—Mn se păstrează în limite așteptate pentru o rețea tip clorură de sodiu, dar mai mare decît pentru celelalte sulfuri. Aceasta, comparativ și cu distanța interatomică în rețeaua manganului, denotă absența unor interacții directe Mn—Mn.

Trebuie precizat că deși mai scurte decît distanțele metal-metal așteptate, în toate cazurile aceste distanțe rămîn superioare celor din rețeaua metalică.

Pe baza celor menționate se poate aprecia că structura de tip arseniură de nichel reprezintă o tranziție între o structură tipic ionică și una metalică. Ca urmare, interacțiile răspunzătoare de coeziunea rețelei pot fi considerate mixte (ionice și metalice).

Trecerea de la un compus cu structură tip NaCl la unul cu structură tip NiAs este însoțită de modificări bruște ale proprietăților. Aceasta trebuie înțeleasă în sensul că, în asemenea cazuri în locul substanțelor transparente, cu comportare de izolatori electrici, se constată formarea unor combinații opace, uneori cu luciu metalic caracteristic, cu comportare de semiconductori sau chiar de conductori metalici.

Sulfurile MS (M = Pt, Pd) prezintă asemănări structurale cu oxizii MO corespunzători avînd coordinare plan-pătrată pentru metal și tetraedrică pentru anion (v. fig. 7.1). În această categorie pot fi încadrate și sulfurile de forma MS unde M = Ga, In, Tl. Acestea sînt metale pentru care starea de oxidare (II) nu este caracteristică. Un studiu mai detaliat asupra structurii acestor sulfuri a dus la concluzia că GaS este de fapt de forma Ga_2S_2 în care s-au pus în evidență ioni Ga_2^{4+}, asemănători cu cei de Hg_2^{2+}. Aceasta înseamnă că metalul este în realitate în stare de oxi-

dare caracteristică grupei însă una dintre cele trei legături este o covalență Ga—Ga. Structura cristalină a acestei sulfuri este stratificată de tip molibdenită, MoS_2 (v. fig. 9.4). În acest tip de rețea, locul atomilor de molibden este ocupat de unități dinucleare Ga_2^{4+}. Fiecare atom de galiu este înconjurat tetraedric de trei atomi de sulf și unul de galiu. Sulfura de indiu, In_2S_2, conține de asemenea cationi In_2^{4+} dar structura nu este stratificată ci analogă cu cea a Hg_2Cl_2. Spre deosebire de sulfurile de galiu și indiu de acest tip, TlS prezintă o structură tetragonală cu jumătate din atomii de taliu înconjurați tetraedric de patru atomi de sulf, aceștia fiind identificați ca Tl^{3+}, iar cealaltă jumătate ca Tl^{+} înconjurați de opt atomi de sulf. În acest caz n-au fost puse în evidență legături Tl—Tl. Compusul este de forma $Tl^{I}[Tl^{III}S_2]$.

Sulfuri de tipul M_2S_3. Aceste sulfuri nu prezintă structuri simple și nu adoptă prototipuri structurale cunoscute pentru oxizii de aceeași stoichiometrie cu excepția unei modificații a Al_2S_3 obținută la temperatură de peste 1000° C, care cristalizează în rețea tip corindon cu coordinare octaedrică a ionului Al^{3+}. Sulfurile M_2S_3 cristalizează în general în rețele tip blendă sau würtzită cu vacanțe în pozițiile cationilor. În formele puțin stabile, vacanțele prezintă o aranjare dezordonată între golurile octaedrice și cele tetraedrice ale rețelei. În cazul modificațiilor stabile, distribuția vacanțelor este ordonată. În Ga_2S_3 tip würtzită fiecare a treia poziție a metalului este neocupată iar coordinarea galiului este tetraedrică. Tl_2S_3 este un produs amorf.

Iridiul și rodiul formează sulfuri relativ stabile de forma M_2S_3, reflectînd preferința acestor metale pentru starea de oxidare (III); în această stare de oxidare Ir și Rh prezintă o configurație d^6 — spin minim. Structura acestor sulfuri este ortorombică cu coordinare octaedrică pentru metal. Octaedrii MS_6 formează perechi cu fețe comune în care ionii metalici sînt deplasați din centrele octaedrilor unii spre alții, fiind favorizate unele interacții metal-metal. Asemenea interacții au fost puse în evidență și în Mo_2S_3.

Majoritatea sulfurilor de acest tip prezintă polimorfism.

Sulfuri de tipul MS_2. Sulfurile cu această stoichiometrie, cunoscute mai ales pentru metalele tranziționale, sînt caracterizate prin adoptarea unor structuri stratificate sau a unei structuri tridimensionale de tip pirită (tab. 9.4).

Tabelul 9.4. Tipuri de structuri pentru sulfurile de forma MS_2

Prototip structural	Sistem cristalin	Coordinație	Sulfuri
Diclorură de cadmiu ($CdCl_2$)	Romboedric stratificat	6 : 3	NbS_2, α-TaS_2
Diiodură de cadmiu (CdI_2)	Hexagonal stratificat	6 : 3	TiS_2, ZrS_2, β-TaS_2, SnS_2, PtS_2, HfS_2
Molibdenită (MoS_2)	Hexagonal stratificat	6 : 3	MoS_2, WS_2, TcS_2, WSe_2, ReS_2
Pirită (FeS_2)	Cubic	6 : 6	MnS_2, FeS_2, CoS_2, NiS_2, RuS_2, RhS_2, OsS_2, IrS_2, PdS_2, ZnS_2, α-CuS_2, CdS_2
Marcasită (FeS_2)	Rombic	6 : 6	FeS_2, β-CuS_2, $FeSe_2$, $FeTe_2$

Nu se cunosc disulfuri, MS_2, care să cristalizeze în rețea tip fluorină sau rutil, prototipuri structurale întîlnite în cazul dioxizilor. Structuri stratificate de tipul celor menționate în tabelul 9.4 (cu excepția celei de tip MoS_2) se mai întîlnesc și în cazul unor halogenuri de forma MX_2 cu halogenii grei. Structura de tip pirită nu se întîlnește decît în cazul MX_2 ($X = S$, Se, Te, As, Sb).

Apariția structurilor stratificate este legată de caracterul intermediar al legăturii între cea ionică și covalentă. Cum cationii metalici sînt într-o stare de oxidare relativ mare iar sulful este voluminos și cu afinitate scăzută pentru electroni, este de așteptat ca în cazul disulfurilor să aibă loc o polarizare puternică a anionilor, ceea ce favorizează o structură stratificată.

Din datele prezentate în tabelul 9.4 se constată că structurile stratificate cele mai frecvente pentru disulfuri sînt cele de tip iodură de cadmiu, CdI_2, și molibdenită, MoS_2. În ambele tipuri de rețele există straturi triple, dintre care, două sînt formate din ioni sulfură într-o împachetare hexagonală, între care se află un strat de ioni metalici (v. fig. 6.1 și fig. 9.4). Ionii metalici ocupă jumătate din golurile octaedrice dintre cele două straturi de sulf în cazul structurii de tip CdI_2 iar în cazul structurii de tip MoS_2 fiecare ion metalic este înconjurat de șase ioni sulfură situați în vîrfurile unei prisme trigonale.

O caracteristică a structurilor stratificate este înconjurarea asimetrică a ionilor sulfură așa cum s-a mai menționat anterior. Interacțiile dintre straturile triple se realizează prin atomi de același fel, prin forțe de tip van der Waals. Asemenea structuri prezintă clivaj iar sulfurile respective sînt buni lubrefianți solizi.

Din tabelul 9.4 se observă că rețeaua tip CdI_2 se întîlnește mai ales în cazul disulfurilor metalelor de la începutul seriilor tranziționale începînd cu grupa a IV-a B, metale cu raze atomice relativ mari și pentru care ionii M^{4+} prezintă configurații d^0 sau cel mult d^1. Vanadiul și cromul nu formează

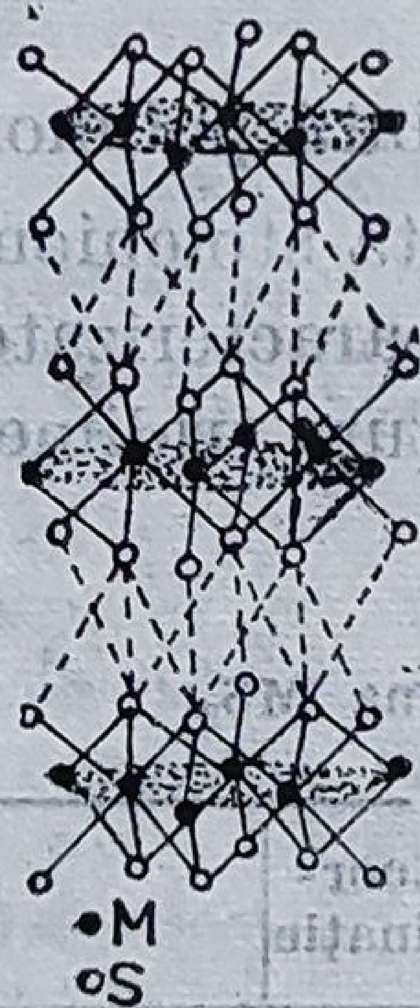


Figura 9.4. — Rețea tip molibdenită (MoS_2).

sulfuri stabile de forma MS_2. Sulfurile metalelor din grupele a VI-a și a VII-a B cu excepția celor de crom și mangan, cu raze atomice mai mici și cu configurații d^2 și respectiv d^3 a ionilor M^{4+}, adoptă rețea tip molibdenită. În cazul acestor sulfuri, volumul mic al cationilor probabil că favorizează apariția unor legături metalice, ilustrate de proprietățile acestor sulfuri.

Aşa cum s-a mai precizat, un alt tip de structură caracteristică pentru disulfuri este structura tridimensională de tip pirită cu prototip structural FeS_2, modificaţia stabilă.

Reţeaua de tip pirită (fig. 9.5) este cubică şi poate fi privită ca provenind de la o împachetare tip NaCl, în care locul anionilor Cl^- este luat de unităţi S_2^{2-}. Unităţile structurale ale reţelei sînt cationi M^{2+} şi anioni diatomici S_2^{2-} (acesta reprezintă de fapt primul termen al anionilor polisulfură, S_x^{2-}). Anionii S_2^{2-} sînt astfel orientaţi în cristal încît nu sînt paraleli cu nici una din axele reţelei. Volumul relativ mare al anionilor S_2^{2-} determină o oarecare deformare a reţelei de tip NaCl.

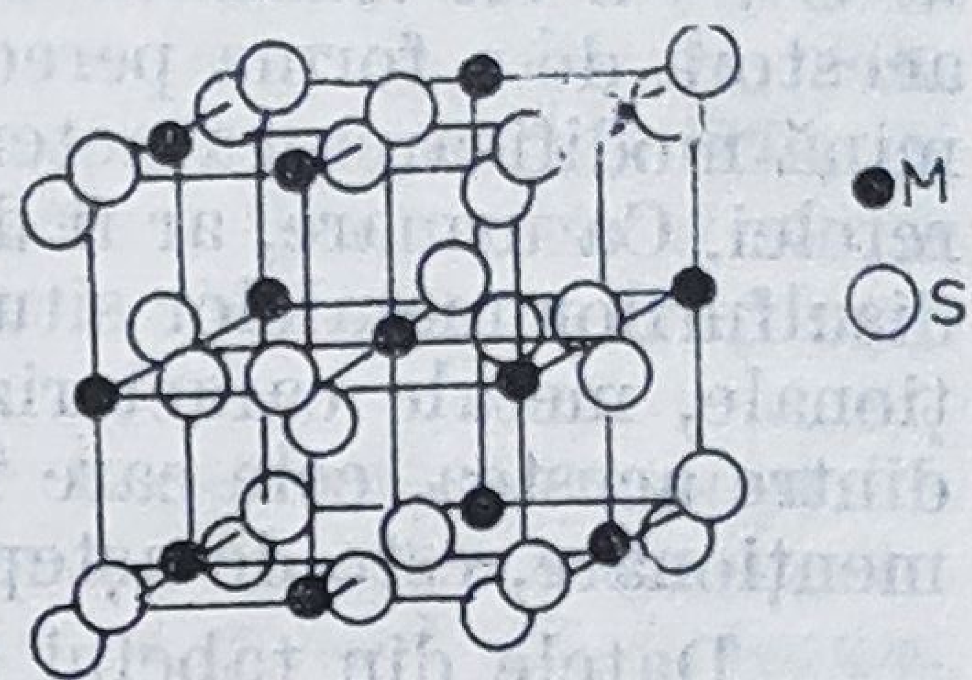


Figura 9.5. — Reţea tip pirită (FeS_2).

Numărul de coordinaţie este şase atît pentru cation cît şi pentru anionul S_2^{2-}. Astfel, cationul M^{2+} este înconjurat octaedric de şase atomi de sulf proveniţi de la anioni S_2^{2-} diferiţi. Atomii de sulf însă, care intră în componenţa anionilor S_2^{2-}, prezintă o înconjurare tetraedrică deformată, avînd în primă vecinătate un atom de sulf şi trei cationi metalici.

O a doua modificaţie a FeS_2, mai puţin stabilă, este marcasita, ortorombică. Această formă provine de la o împachetare hexagonală a sulfului, în care cationii Fe^{2+} ocupă jumătate din golurile octaedrice. Împachetarea sulfului este deformată datorită prezenţei grupelor S_2^{2-}. Coordinaţia este aceeaşi ca şi în pirită. Această modificaţie trece prin încălzire peste 400° C în reţea tip pirită. Ambele modificaţii prin încălzire peste 1000° C, în absenţa aerului, pierd sulf trecînd în FeS. Distanţa S—S este de 0,21 nm în pirită şi de 0,221 nm în marcasită.

În reţea tip pirită cristalizează disulfurile metalelor din grupa a VIII-a B (cu excepţia PtS_2), MnS_2, CuS_2, ZnS_2, CdS_2, ultimele trei obţinute la presiuni ridicate.

Dacă se ţine seama că în sulfurile stratificate specia anionică este S^{2-} iar în sulfurile de tip pirită S_2^{2-}, şi se corelează aceasta cu stoichiometria, rezultă că în acest ultim caz sarcina formală a cationilor este cu două unităţi mai mică decît în sulfurile stratificate. Ca urmare, ar fi de aşteptat ca anionul să fie mai puţin polarizat în cazul structurilor de tip pirită, ceea ce ar favoriza trecerea la structuri tridimensionale.

Dacă se analizează trecerea formală a unei sulfuri de stoichiometrie MS_2, de la o reţea stratificată la una de tip pirită, se constată că aceasta are loc în urma unui proces de reducere a metalului de la M^{4+} la M^{2+}. Privind legătura chimică în aceste sulfuri în limitele teoriei benzilor de energie (v. cap. 1.2.2); procesul de reducere menţionat înseamnă de fapt un transfer de electroni din banda de valenţă în nivelele d ale cationului metalic. Acest transfer va fi posibil numai în cazurile în care cationii metalici posedă orbitali d de energie suficient de joasă, pentru a da în interacţie cu orbitalii $3d$ ai sulfului o bandă apropiată de banda de valenţă.

Transferul de electroni va fi cu atît mai favorabil pentru sistem cu cît cationul va căpăta în forma redusă o configuraţie electronică mai stabilă. Asemenea configuraţii sînt cele de tip d^5 — spin maxim (Mn^{2+}), d^6 — spin minim (Fe^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}), d^8 — spin minim (Pd^{2+}), d^{10} (Zn^{2+}, Cd^{2+}). Prin părăsirea benzii de valenţă de către un anumit număr de elec-

troni, în această bandă se crează un număr echivalent de goluri. *Aceasta este echivalent cu a spune că un anumit număr de ioni S^{2-} se oxidează la S^{-}. Cu cît numărul unităților S^{-} din rețea crește apare și tendința acestora de a forma perechi S_2^{2-}. Formarea unor asemenea perechi determină modificarea caracterului benzii de valență și cu aceasta modificarea rețelei. Ca urmare, ar fi de așteptat ca rețele de tip pirită să fie specifice disulfurilor metalelor situate în cea de a doua jumătate a seriilor tranziționale, metale caracterizate prin orbitali *d* de energie relativ scăzută; dintre acestea, cele care în stare redusă realizează una din configurațiile menționate, este de așteptat să stabilizeze o structură tip pirită.

Datele din tabelul 9.4 referitoare la disulfurile cu structură de tip pirită reprezintă o confirmare a acestor așteptări.

Disulfura de platină, PtS_2, preferă o structură stratificată de tip CdI_2 în locul celei de tip pirită. Este posibil ca stabilitatea mai mare a ionului Pt^{4+} față de Pt^{2+} să fie responsabilă de adoptarea tipului de rețea menționat.

Relativ la natura anionului care favorizează asemenea structură, s-ar părea că acesta trebuie să fie caracterizat printre altele, de o afinitate relativ scăzută pentru electroni și printr-un oarecare caracter reducător.

Dintre sulfurile cu rețea de tip pirită, PdS_2 prezintă o rețea distorsionată. Distorsiunea constă în alungirea octaedrului de coordinație din jurul atomilor de paladiu. Astfel, dintre cele șase legături Pd—S, două sînt lungi și patru mai scurte. Coordinarea paladiului în această sulfură poate fi privită ca plan-pătrată. Ca urmare, structura PdS_2 capătă caracterul unei structuri stratificate în care sulful este sub formă de anion S_2^{2-}. Această deformare a rețelei este o consecință a faptului că paladiul în stare de oxidare (II), preferă coordinarea plan-pătrată ca fiind cea mai stabilă.

Un alt exemplu demn de remarcat îl constituie disulfura de iridiu, IrS_2, în care metalul este în stare de oxidare (III) iar sulful este jumătate sub formă de ioni S^{2-} și cealaltă jumătate sub formă de anion S_2^{2-}. Formal, structura poate fi descrisă ca $Ir_2^{3+}S_2^{2-}(S_2)^{2-}$. Rețeaua cristalină este de tip pirită. Prezența ionilor Ir^{3+} trebuie corelată cu faptul că această specie are configurația d^6 — spin minim, stabilă în cîmp de simetrie octaedrică și nu Ir^{2+}. IrS_2 este diamagnetică și prezintă comportare de semiconductor.

Disulfurile CuS_2, ZnS_2 și CdS_2 au putut fi obținute numai la presiune ridicată. Preferința acestor sulfuri pentru o rețea tip pirită trebuie corelată cu faptul că starea de oxidare (II) este cea mai stabilă cel puțin pentru zinc și cadmiu, necunoscîndu-se combinații ale acestor elemente în stări de oxidare mai mari. Pe de altă parte, se știe că o presiune ridicată poate determina creșterea compactării rețelei cristaline. Aceasta trebuie înțeleasă în sensul că, în rețeaua cristalină a acestor sulfuri, numărul de coordinație crește de la 4 : 4, caracteristic în monosulfuri la 6 : 6, mai puțin obișnuit pentru aceste elemente.

Sulfuri de tipul MS_3. Sulfuri cu această stoichiometrie, sînt cunoscute numai pentru o serie de metale tranziționale. Astfel, sînt citate în literatură trisulfuri, MS_3, pentru M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re,

* În sisteme solide heterogene (combinații) spre deosebire de metale, banda de valență este localizată cu precădere pe componente cu electronegativitatea mai mare iar banda de conducție pe metal.

Ir, Rh. Capacitatea metalelor de a forma trisulfuri este caracteristică mai ales metalelor din seriile $4d$ și $5d$. Într-o primă aproximație, această capacitate s-ar putea asocia cu preferința metalelor din aceste serii pentru stări de oxidare maxime. Dacă pentru metale ca Mo, W, Re, Ir, Rh, această apreciere și-ar găsi o justificare, pentru metale din grupele Ti și V această stoichiometrie este surprinzătoare, deoarece dacă anionii ar fi S^{2-}, starea de oxidare a metalului ar depăși starea de oxidare de grupă în acest caz.

O examinare mai atentă a proprietăților trisulfurilor, a scos în evidență că de fapt starea de oxidare a metalului în acești compuși este cel mult (IV). Astfel, MS_3 trebuiesc parțial privite ca polisulfuri de forma $M^{4+}S^{2-}(S_2)^{2-}$ pentru M = Ti, Zr, Hf și de forma $M_2^{4+}S_2^{2-}(S_2)_2^{2-}$ pentru M = Nb, Ta. Formarea perechilor de atomi de niobiu și tantal explică diamagnetismul acestor sulfuri.

Trisulfurile de molibden și wolfram, MoS_3 și WS_3, sînt compuși bine definiți în care metalul este tetracoordinat ca și în tetratiomolibdați și tetratiowolframați. Atît MoS_3 cît și WS_3 pierd treptat sulf la ușoară încălzire trecînd în disulfuri, MS_2.

Interesant este că, dintre metalele platinice formează sulfuri de forma MS_3 numai iridiul și ruteniul și nu osmiul, metal care prezintă în general cea mai înaltă stare de oxidare față de oxigen.

Ca și în disulfuri, în MS_3 (M = Ir, Ru) ambele metale se găsesc sub formă de ioni M^{3+} cu configurație d^6 — spin minim, care se acomodează cel mai bine cu o inconjurare octaedrică. Structura cristalină a IrS_3 și RhS_3 este de tip pirită distorsionată romboedric și acestea trebuiesc privite ca parțial polisulfuri. Ambele sînt semiconductori diamagnetici.

Sulfuri de tipul M_2S_7. Asemenea sulfuri sînt cunoscute numai pentru technețiu și reniu și se obțin în principal prin precipitarea cu H_2S a pertechnețiaților și respectiv perrenaților în soluții acide. Se prezintă sub formă de pulberi amorfe de culoare neagră. Sînt puțin stabile termic transformîndu-se prin încălzire în vid în MS_2 și sulf.

Sulfuri de tipul MS_4. Se cunoaște un număr foarte mic de asemenea sulfuri. Astfel, este menționată tetrasulfura de vanadiu, VS_4, care se găsește și în stare naturală ca patronită și OsS_4. Prima este o polisulfură de forma $V^{4+}(S_2)_2^{2-}$ iar OsS_4 așa cum s-a mai menționat este o oxisulfură.

Tetrasulfura de vanadiu prezintă o structură fibroasă, asemănătoare cu cea a SiS_2, care în locul ionilor S^{2-} conține ionul S_2^{2-} (fig. 9.6). Așa cum se vede din figură, aceasta este o structură în lanț, in care ionii V^{4+} sînt înconjurați de patru anioni S_2^{2-}. Ionii V^{4+} cu configurație d^1 interacționează între ei formînd perechi în direcția lanțului. Aceasta concordă cu diamagnetismul compusului VS_4.

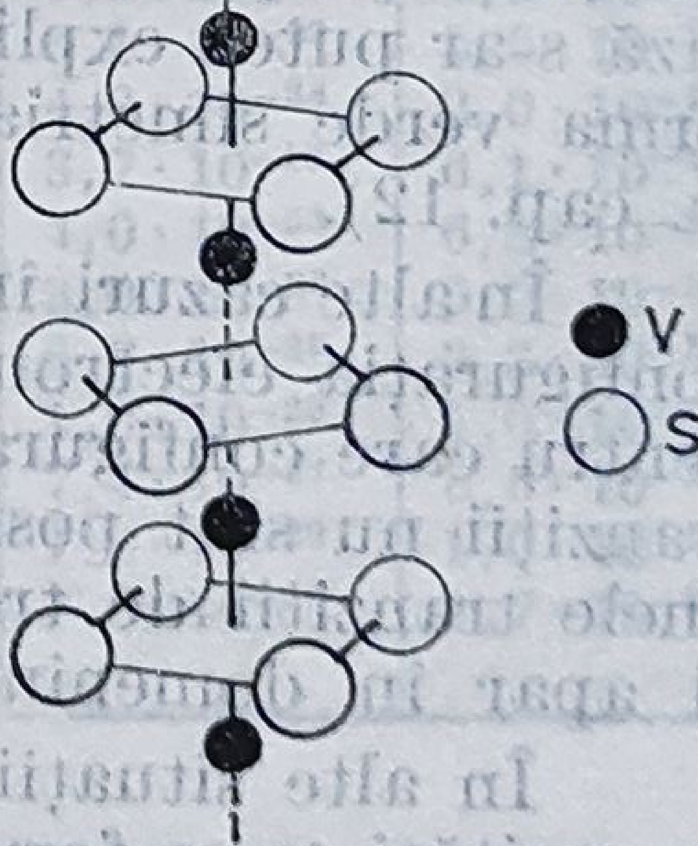


Figura 9.6. — Rețeaua VS_4.

Referitor la distanța interatomică S—S, se constată că în cazul sulfurilor de tip pirită aceasta este de ordinul 0,207—0,221 nm, sensibil mai mare decît în sulful elementar (0,204 nm) sau în alți compuși covalenți care conțin legături S—S. În disulfurile ionice, ca Na_2S_2, distanța S—S este de 0,215 nm. În VS_4 și în NbS_2Cl_2 această distanță este ceva mai mică și anume cuprinsă între 0,203—0,204 nm.

Scăderea acestei distanțe poate fi o consecință a creșterii caracterului covalent al legăturii M—S odată cu creșterea stării de oxidare a metalului. Pe de altă parte, asemănarea din acest punct de vedere între Na_2S_2 și sulfurile de tip pirită indică în acest ultim caz un caracter parțial ionic al legăturii.

9.3. PROPRIETĂȚI GENERALE

9.3.1. PROPRIETĂȚI FIZICE

Culoarea. Sulfurile metalelor prezintă o gamă largă de culori ce variază de la incolor, galben, roșu pînă la negru. Variația de culoare este determinată pe de o parte de natura metalului iar pe de altă parte de metoda de obținere a sulfurii.

Sulfuri incolore sînt cele ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Dintre sulfurile metalelor grele, singurele incolore sînt ZnS și GeS_2. Cu excepția MnS, sulfurile metalelor tranziționale prezintă culori ce variază între brun și negru; cele naturale, precum și cele obținute pe cale uscată au luciu metalic caracteristic.

În seriile de metale tranziționale se constată o intensificare a culorii spre negru, odată cu creșterea numărului de electroni în nivelul *d*.

Aceeași intensificare de culoare se observă atît în grupele A cît și B odată cu creșterea lui *n*.

Sulfurile elementelor ce ocupă o poziție de limită între metale și nemetale incluzînd și grupa a II-a B se caracterizează prin cea mai mare varietate de culori.

Multe dintre sulfurile metalice prezintă termocromie, modificațiile cu culori diferite aflîndu-se între ele într-un raport de monotropie. Astfel, HgS se cunoaște sub forma a două modificații, dintre care una neagră obținută în condiții obișnuite de temperatură, care trece ireversibil la încălzire într-o formă roșie. Sulfura de mangan, MnS, există într-o formă roz mai puțin stabilă și într-una verde mai stabilă.

O încercare de interpretare a originii culorilor acestor combinații este destul de dificilă, deoarece factorii care le generează pot fi mulți și de natură diferită. În unele cazuri, apariția culorii poate fi determinată de tranziții electronice de tip $d-d$ între nivelele provenite dintr-o configurație d^n proprie ionului metalic, în cîmpuri de simetrii diferite. Pe această bază s-ar putea explica culoarea celor două modificații ale MnS; pentru forma verde simetria fiind octaedrică iar pentru forma roz tetraedrică (v. cap. 12).

În alte cazuri însă, o asemenea interpretare nu este compatibilă cu configurația electronică a ionului metalic. Ca exemplu, la HgS și CdS pentru care configurația electronică a metalelor este de tip d^{10}, asemenea tranziții nu sînt posibile. În acest caz, culoarea ar putea fi asociată cu unele tranziții de transfer de sarcină care necesită energii relativ joase și apar în domeniul vizibil.

În alte situații, răspunzătoare de apariția culorii pot fi o serie de impurități ce se formează în rețea în urma unor procese redox. Deviația de la stoichiometrie, care apare foarte frecvent în cazul sulfurilor, poate fi de asemenea unul dintre factorii ce trebuie luați în considerație.

Așa cum s-a mai menționat, culoarea sulfurilor pentru același metal este diferită în funcție de metoda de obținere utilizată. În acest sens se

constată că în toate cazurile, sulfurile obținute prin precipitare din soluții prezintă culori mai deschise decît cele obținute pe cale uscată. Diferența de culoare în aceste cazuri trebuie corelată cu diferențe în starea de diviziune a particulelor. Această afirmație se bazează pe faptul că sub influența unor factori ce determină creșterea mărimii particulelor, a gradului de cristalinitate, cum ar fi temperatura și timpul de reacție, culoarea se intensifică în toate cazurile.

Solubilitatea. O discuție privind solubilitatea în apă (în sens fizic) a sulfurilor, este destul de complicată. Aceasta deoarece, în majoritatea cazurilor, simpla dizolvare are loc concomitent cu o reacție cu apa. Totuși, în general, se poate considera că sulfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt solubile în apă, iar restul sînt compuși greu solubili. Aceasta este una dintre proprietățile pe baza căreia se poate face o distincție netă între sulfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase pe de o parte și sulfurile metalelor grele pe de altă parte. O interpretare a diferenței de comportare, din acest punct de vedere, a celor două clase mari de sulfuri, ar putea fi bazată pe diferența între energiile de rețea ale acestora. Ca urmare, diferența de solubilitate trebuie corelată cu factorii în măsură să influențeze valorile energiilor de rețea. Dintre aceștia, cei mai semnificativi ar fi natura interacției metal-sulf și valorile distanțelor interatomice. Luarea în considerație a acestor factori, ar fi de natură să justifice comportarea sulfurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase ca niște compuși ionici, solubili în solvenți polari. Sulfurile metalelor grele, cu precădere cele ale metalelor tranziționale, pentru care legătura chimică are un caracter pronunțat covalent, este de așteptat să fie greu solubile în apă. O analiză mai detaliată a modului în care operează factorii menționați în cadrul fiecăreia dintre aceste clase de sulfuri, poate duce la unele interpretări posibile ale variației solubilității sulfurilor în grupe și perioade. Astfel, așa cum este de așteptat, în cazul sulfurilor ionice solubilitatea crește în fiecare grupă de la primul la ultimul element odată cu creșterea razei cationului. De asemenea, sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase, pentru care cationii prezintă o sarcină dublă și raze relativ mai mici comparativ cu metalele alcaline, prezintă o solubilitate mai scăzută. În ambele cazuri solubilitatea scăzută trebuie corelată cu energii mari de rețea.

În tabelul 9.5 sînt prezentate valorile produsului de solubilitate pentru unele dintre sulfurile greu solubile în apă.

Tabelul 9.5. Valori ale produsului de solubilitate al sulfurilor metalice

Sulfură	Produs de solubilitate	Solubilitate (mol/l)
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$
CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	$2,0 \cdot 10^{-19}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$
HgS (roșie)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$
NiS	$3,0 \cdot 10^{-23}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
PbS	$6,8 \cdot 10^{-29}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-28}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$
Tl_2S	$1,0 \cdot 10^{-20}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Cu_2S	$3,0 \cdot 10^{-50}$	$1,7 \cdot 10^{-25}$

Din analiza datelor privind solubilitatea sulfurilor metalelor grele se desprind următoarele concluzii :

— sulfurile metalelor grele se situează printre compușii cu cea mai scăzută solubilitate în apă ;

— dintre acestea, cea mai scăzută valoare a solubilității o prezintă sulfurile metalelor nobile ca HgS, Au_2S_3, Ag_2S, Cu_2S ;

Urmărind cu atenție datele prezentate în tabelul 9.5 se constată că, pentru aceste metale, solubilitatea sulfurilor scade în grupă cu creșterea razei cationului. Aceasta se observă la Sn—Pb; Zn—Cd—Hg; Cu—Ag. De asemenea, o scădere a solubilității se observă în seriile de metale tranziționale odată cu creșterea numărului de electroni în nivelul *d*. Aceasta este ilustrată de secvența MnS—FeS—CoS—NiS—CuS.

Scăderea solubilității în grupe odată cu creșterea razei cationului, pentru compuși în care legătura este predominant covalentă, este previzibilă. Aceasta poate fi o consecință a creșterii în acest sens a polarizabilității cationului, ceea ce poate avea un efect stabilizator asupra rețelei cristaline.

Scăderea în sensul menționat a solubilității sulfurilor în seriile de metale tranziționale, scădere evidentă la sulfurile ionilor cu configurație d^{10}, ar putea fi efectul contribuției unei legături π-dative de la orbitalii *d* ai ionului metalic la cei vacanți ai sulfului.

Aducerea în soluție a sulfurilor greu solubile în apă are loc în urma unei reacții chimice, aceasta neregăsindu-se ca atare în soluție și se va discuta la proprietăți chimice.

Temperaturi de topire. Așa cum s-a menționat, starea solidă este cea care caracterizează toate sulfurile metalelor.

Un număr relativ mic de sulfuri metalice sînt volatile la temperatură moderată. Dintre acestea, pot fi menționate HgS care poate fi volatilizată la 446°C și CdS la 980°C. Sulfura de plumb, PbS, poate fi volatilizată în absența aerului la temperatură de peste 1000°C fără descompunere.

Revenirea în condiții normale a acestor compuși tot la starea solidă, înseamnă că aceasta este starea de agregare cea mai stabilă.

În tabelul 9.6 sînt prezentate cîteva date comparative privind variația unor proprietăți fizice ale sulfurilor elementelor din grupele I, II, III și IV A.

Din analiza datelor referitoare la temperaturile de topire ale acestora, se pot evidenția următoarele aspecte:

— deși instabile în prezența apei, sulfurile metalelor din primele trei grupe se dovedesc destul de stabile termic;

Tabelul 9.6. Proprietăți fizice ale unor sulfuri metalice

Grupe	I A	II A	III A	IV A
Sulfuri	M_2S	MS	M_2S_3	MS (Sn, Pb)
Temperaturi de topire, °C	900—600	2000	**1100—1050	882; 1112
Călduri de formare, kcal/mol	90—87	*56—84 115—111	—	22,7; 22,5
Densitate g/cm³ la 20°C	1,70—2,91	2,36—4,25	2,02—4,90	7,65; 7,59

* Valori pentru BeS și MgS
** Fără Tl_2S_3

— dacă se consideră temperatura de topire drept măsură a stabilității rețelei cristaline, se poate aprecia că forțele de coeziune cele mai puternice în rețea le manifestă sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase; este adevărat însă, că oxizii acestor metale, așa cum este de așteptat, sînt mai stabili termic decît sulfurile, avînd temperaturi de topire peste 2500°C.

— referitor la sulfurile metalelor alcaline, cu excepția Li_2S care are o temperatură de topire mai scăzută decît cea a Li_2O, spre sfîrșitul grupei, acestea prezintă temperaturi de topire mai mari decît ale oxizilor; asemenea comportare poate fi determinată de valorile mai mari ale energiilor de rețea în cazurile în care diferența dintre razele cationilor și anionilor este mică (Li_2O, Rb_2S, Cs_2S) și valori scăzute pentru sistemele cu diferență mare între raza cationului și raza anionului (Li_2S, Rb_2O, Cs_2O).

Sulfurile metalelor tranziționale de tip MS prezintă temperaturi de topire relativ ridicate așa cum rezultă din următoarele date:

Sulfură	CrS	MnS(verde)	FeS	CoS	NiS	Cu_2S	ZnS
p.t. (°C)	1550	1615	1193	1110	797	1100	1850

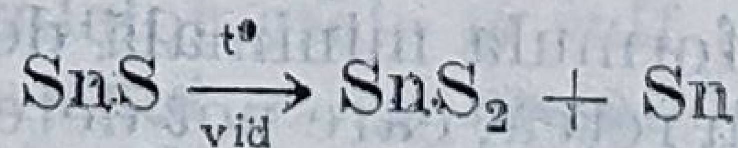
Se constată că și sulfurile unor metale cu caracter nobil sînt relativ stabile termic. Un exemplu în acest sens îl constituie Ag_2S care se descompune în elemente la temperaturi cuprinse între 300—600°C. Au_2S_3 se descompune la 200°C. Descompunerea termică a unor sulfuri ale metalelor în stări superioare de oxidare se folosește ca metodă pentru obținerea sulfurilor inferioare. Astfel, Re_2S_7 și Tc_2S_7 sînt instabile termic, descompunîndu-se ireversibil în vid sau în atmosferă inertă, la temperatură în jur de 200°C în MS_2 și sulf. De asemenea, CuS se descompune prin încălzire la 400°C în Cu_2S și sulf. Aceste descompuneri au loc mai ușor în prezența unor reducători cum sînt hidrogenul și oxidul de carbon. Astfel, în prezența H_2, sulfura de cupru se descompune la 265°C iar în prezența oxidului de carbon la 130° C. Pentru metalele tranziționale care în interacție cu oxigenul preferă cele mai înalte stări de oxidare, se constată că cele mai stabile sulfuri sînt cele de forma MS_2. Astfel, OsS_2 și RuS_2 sînt stabile pînă la 1200° C după care se descompun în elemente. De asemenea, MoS_2 și WS_2 sînt cele mai stabile sulfuri ale acestor metale. Relativ la produșii de descompunere ai sulfurilor de tipul MS_2, se constată că în cazul metalelor care prezintă preferință pentru starea de oxidare (II), cum ar fi Pd, Mn, aceștia sînt monosulfurile MS. Pentru metalele care nu manifestă asemenea preferințe, produșii de descompunere sînt elementele componente.

O comportare interesantă o prezintă sulfura de mercur, Hg_2S, care se descompune la temperatura camerei, concomitent cu formarea, după o reacție de disproporționare conform ecuației:



$$Hg_2S \rightarrow HgS + Hg$$

Același tip de descompunere are loc și în cazul SnS prin încălzire în vid.



$$SnS \xrightarrow[vid]{t^\circ} SnS_2 + Sn$$

Aceasta este o dovadă că staniul în stare de oxidare (IV) este mai stabil decît Sn(II).

Proprietăți electrice. Descoperirea proprietăților semiconductoare ce caracterizează o serie de combinații în stare solidă, începînd cu cele ale elementelor situate oarecum într-o poziție simetrică față de grupa a IV-a A (GaAs, BN, AgI, InSb), a stimulat interesul pentru investigarea proprietăților electrice ale unui mare număr de asemenea combinații.

Studiile efectuate au dus la concluzia că proprietăţile semiconductoare apar la combinaţii ce depăşesc cu mult cadrul compuşilor de tipul celor menţionaţi. Aceste proprietăţi nu s-au dovedit a fi condiţionate nici de un anumit tip de reţea şi nici de o configuraţie electronică deosebită a elementelor componente.

Înţelegerea proprietăţilor electrice s-ar putea realiza prin tratarea stării acestor combinaţii în limitele teoriei benzilor de energie (v. 1.2.2.).

Tabelul 9.7. **Privire de ansamblu asupra unor proprietăţi fizice ale sulfurilor metalice**

Proprietăţi \ Grupe	I A şi II A	III A	Tranziţionale	II B şi IV—VA
Stoichiometrie	Stoichiometrice	Intermediare	Nestoichiometrice	Domeniu larg de stoichiometrie
Comportare electrică	Izolatori	Buni semiconductori sau conductori metalici		Domeniu larg de semiconductivitate
Culoare	Incolore	Domeniu larg de culori	Negre	Domeniu larg de culori

Sulfurile constituie o categorie de combinaţii, caracterizate în stare solidă prin proprietăţi electrice, uneori surprinzătoare, care variază în limite foarte largi de la izolatori la superconductori.

În tabelul 9.7 se redă o imagine generală privind proprietăţile electrice ale sulfurilor pe grupe de elemente.

Este cunoscut faptul că, una dintre cauzele care duc la semiconductivitate o reprezintă caracterul nestoichiometric al unor combinaţii. Sulfurile reprezintă o clasă de compuşi pentru care, în cele mai frecvente cazuri, se constată o abatere de la stoichiometrie. Astfel, singura clasă de sulfuri în care se respectă raportul de combinare M : S determinat de valenţele elementelor componente, este cea a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Acestea sînt de fapt combinaţii ionice, cu diferenţă relativ mare între electronegativitatea componentelor, pentru care nu este de aşteptat o mobilitate mare a electronilor din reţea. După cum se vede din datele prezentate aceste sulfuri au comportare de izolatori.

Pentru elementele situate la limita dintre metale şi nemetale (IV A — V A), cu electronegativitate puţin diferită de cea a sulfului, caracterul semiconductor al sulfurilor ar putea fi asociat cu o separare relativ mică între banda de valenţă şi banda de conducţie.

În cazul sulfurilor metalelor din grupa a III-a A, sulfuri care cristalizează în tipuri de reţele în care raportul componentelor este diferit de raportul de combinare în formula minimală determinată de valenţa acestora, apar locuri vacante în reţea, care pot determina semiconductivitatea. Ca exemplu în acest sens, Ga_2S_3 cristalizează în reţea blendă sau würtzită şi este semiconductor. În Ga_2S_2 apar legături Ga—Ga şi prezintă tot comportare de semiconductor.

Sulfurile metalelor tranziţionale, prin particularităţile structurii electronice a acestor metale, prin multitudinea stărilor de oxidare şi datorită energiilor relativ scăzute necesare trecerii de la o stare de oxidare la alta, prin tipurile de reţea caracteristice, prin nestoichiometria compuşilor, prezintă cel mai larg domeniu de variaţie a proprietăţilor electrice.

Comportarea electrică depinde în mare măsură de raportul de combinare M : S. Astfel, în seria sulfurilor TiS_3, TiS_2, TiS, primele două sînt semiconductori iar ultima este un conductor metalic.

Proprietățile electrice depind de asemenea de natura metalului. Ca exemplu, TiS_2 este un semiconductor iar TaS_2 este superconductor la 1—2 K, deși tipul de rețea este același la ambii compuși.

Tipul de rețea influențează comportarea electrică a sulfurilor; astfel pentru sulfurile MS cu structură tip arseniură de nichel conductivitatea electrică este anizotropă (FeS), iar sulfura de mangan, MnS, cu structură tip clorură de sodiu este un semiconductor. Dacă se compară din punctul de vedere urmărit disulfurile FeS_2, CoS_2, NiS_2, toate cu structură de tip pirită, se constată că FeS_2 și NiS_2 sînt semiconductori pe cînd CoS_2 este un conductor metalic. Comportarea diferită a CoS_2 ar putea fi o consecință a configurației electronice a ionului Co^{2+} d^7 — spin minim, în cîmp de simetrie octaedrică.

În seria disulfurilor FeS_2, RuS_2 și OsS_2 se constată o creștere a conductivității electrice cu n.

9.3.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Reacțiile la care pot participa sulfurile metalelor sînt, în mare, generate de natura ionului sulfură.

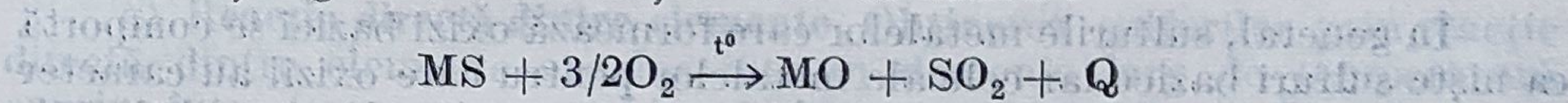
Avînd în vedere caracterul reducător al ionului S^{2-}, sulfurile pot lua parte la o serie de procese redox.

Pe de altă parte, cum sulfurile provin de la un acid slab, H_2S, acestea vor participa la reacții de hidroliză și de descompunere în prezența apei și acizilor tari.

În cazul primei categorii de reacții, natura produșilor de oxidare depinde de tăria oxidantului și de temperatură.

Cea mai importantă reacție de oxidare a sulfurilor este aceea care are loc în prezența oxigenului. Dacă aceasta are loc pe cale uscată la temperatură ridicată se numește prăjire oxidantă și prezintă importanță în industria acidului sulfuric precum și în obținerea industrială a unor metale. Dacă reacția de prăjire are loc la temperaturi înalte și în cantitate suficientă de oxigen, produsul de oxidare este dioxidul de sulf.

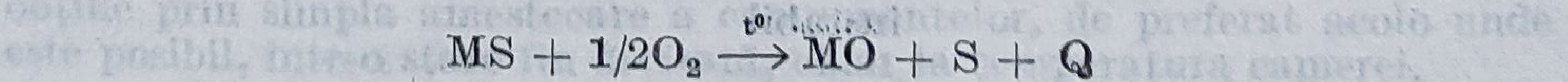
Ecuația generală a reacției este de forma:



$$MS + 3/2O_2 \xrightarrow{t^0} MO + SO_2 + Q$$

Deoarece reacția este însoțită frecvent și de formarea unei anumite cantități de trioxid de sulf, atunci cînd oxidul metalic rezultat este bazic, în reacție apare ca produs secundar sulfat. Aceasta explică de ce produsul reacției dintre oxizii metalelor grele și sulf (la temperatură ridicată) este o sulfură relativ pură, pe cînd oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase duc la sulfați și tiosulfați.

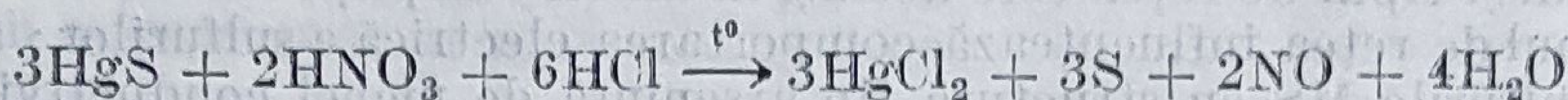
Dacă prăjirea are loc într-o cantitate insuficientă de oxigen, oxidarea poate decurge numai pînă la sulf conform ecuației:



$$MS + 1/2O_2 \xrightarrow{t^0} MO + S + Q$$

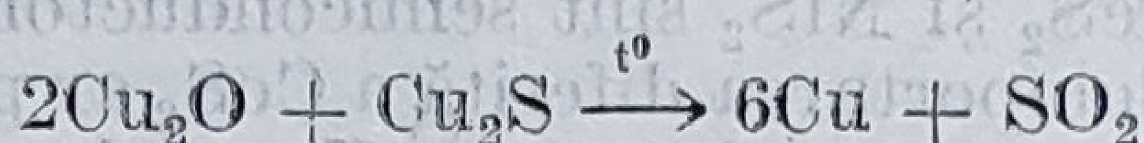
Pentru această reacție, deplasarea echilibrului spre formarea oxidului depinde de raportul dintre căldurile de formare ale oxidului și sulfurii.

Reacții de oxidare pot avea loc și în soluție, sub acțiunea oxidanților puternici cum ar fi acidul sulfuric, acidul azotic sau amestec de acid azotic și acid clorhidric, precum și în topituri oxidante. Aceste reacții sînt importante, printre altele, pentru aducerea în soluție a sulfurilor greu solubile în apă sau în alți acizi.

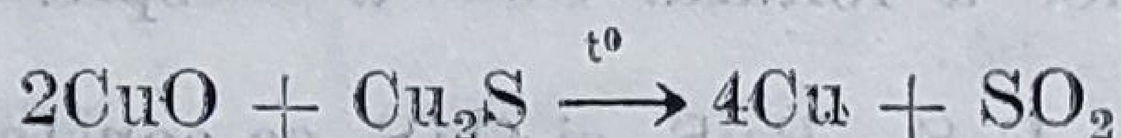


$$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl \xrightarrow{t^0} 3HgCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

O reacție în care sulfura metalică are rol de reducător asupra oxidului aceluiași metal este utilizată pentru obținerea unor metale :



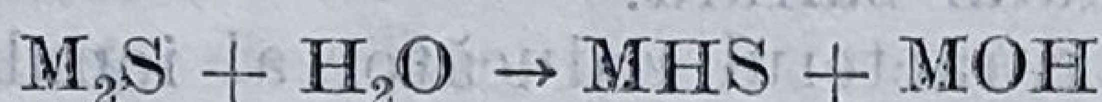
$$2Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{t^0} 6Cu + SO_2$$



$$2CuO + Cu_2S \xrightarrow{t^0} 4Cu + SO_2$$

Din cea de a doua categorie de reacții, așa cum s-a menționat, fac parte cele de hidroliză.

Astfel, sulfurile solubile dau în prezența apei soluții cu caracter bazic datorită hidrolizei. Reacțiile au loc după ecuațiile :



$$M_2S + H_2O \rightarrow MHS + MOH$$



$$MHS + H_2O \rightarrow H_2S + MOH$$

Hidroliza este specifică sulfurilor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiului, cromului etc. În unele dintre aceste cazuri, obținerea acestor sulfuri în soluție apoasă nu este posibilă, formîndu-se hidroxizi sau alți produși de hidroliză.

Sulfurile solubile în apă precum și cele solubile în acizi sînt descompuse de acizii tari cu eliberare de hidrogen sulfurat :

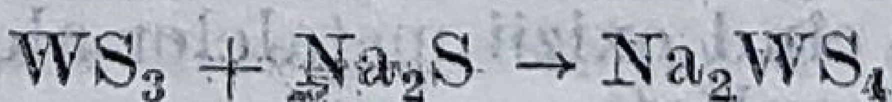


$$MS + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2S$$

În general, sulfurile metalelor care formează oxizi bazici se comportă ca niște sulfuri bazice iar cele ale metalelor pentru care oxizii au caracter acid ca niște sulfuri acide. Prin reacțiile dintre aceste sulfuri se obțin sulfuri complexe care se mai numesc tiosăruri :



$$SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3$$



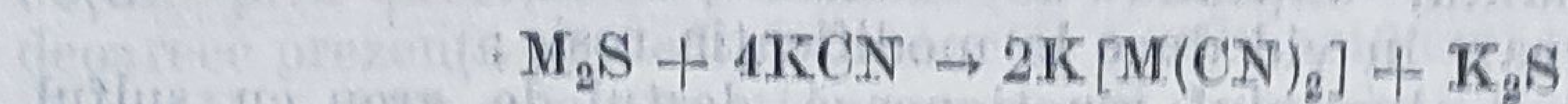
$$WS_3 + Na_2S \rightarrow Na_2WS_4$$



$$Au_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow \underset{\text{instabil}}{2Na_3AuS_3} \rightarrow Na_3AuS_2 + Na_2S_2$$

Pentru aducerea în soluție a unor sulfuri greu solubile sînt importante reacțiile de formare ale unor combinații complexe stabile și solubile. Astfel, sulfurile M_2S($M = Cu, Ag, Au$) pot fi solubilizate în prezență

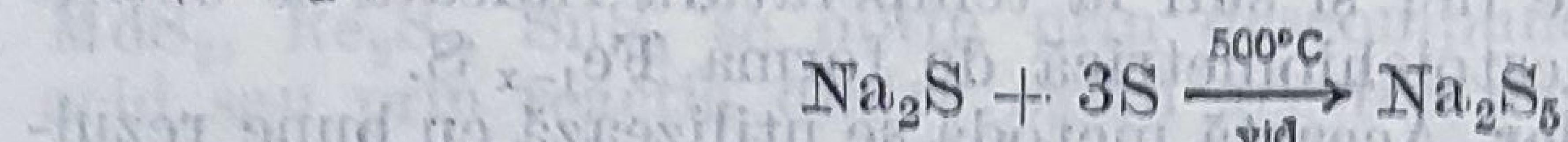
de cianuri alcaline. Reacția are loc după ecuația :



$$M_2S + 4KCN \rightarrow 2K[M(CN)_2] + K_2S$$

Această reacție este importantă pentru extragerea argintului și aurului din minereuri.

O reacție, caracteristică în special sulfurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, este reacția cu sulful. Astfel, sulfurile acestor metale reacționează cu sulful în cantități stoichiometrice, în absența oxigenului, formînd polisulfuri :



$$Na_2S + 3S \xrightarrow[vid]{500°C} Na_2S_5$$

Reacția poate avea loc și în soluții apoase sau alcoolice, plecînd chiar de la hidrosulfuri :



$$2NaHS + 3\,S \rightarrow Na_2S_4 + H_2S$$

Referitor la stabilitatea polisulfurilor, se constată că aceasta crește odată cu creșterea razei cationului.

9.4. METODE GENERALE DE OBȚINERE

Sînt cunoscute numeroase metode de obținere a sulfurilor și variante ale acestor metode.

Acestea pot fi clasificate după natura mediului în care au loc reacțiile în :

— metode de obținere pe cale uscată ;
— metode de obținere în soluție.

METODE DE OBȚINERE PE CALE USCATĂ

Prin această categorie de metode se obțin în general sulfurile instabile în prezența apei.

a) **Reacția directă dintre elemente**. Obținerea sulfurilor prin reacție directă dintre elemente are loc într-un domeniu larg de temperatură cuprins între temperatura ambiantă și temperaturi ridicate. Temperatura la care se obțin diferite sulfuri metalice depinde pe de o parte de reactivitatea metalului față de sulf iar pe de altă parte de stabilitatea termică a sulfurii obținute. De multe ori este necesar să se lucreze în vid sau în atmosferă inertă. Dintre metalele nobile, metale cu reactivitatea chimică cea mai scăzută, numai aurul nu reacționează direct cu sulful.

Majoritatea sulfurilor metalice în stări de oxidare superioare nu se pot obține prin reacție directă dintre elemente.

Unele sulfuri și în special cele cu călduri mari de formare se pot obține prin simpla amestecare a componentelor, de preferat acolo unde este posibil, într-o stare fin divizată, chiar la temperatura camerei.

Astfel :

— sodiul și potasiul reacționează exploziv cu sulful, reacția are loc în vid sub acțiunea vaporilor de sulf ;

— mercurul se combină cu sulful în cantităţi stoichiometrice, la temperatura ambiantă, obţinîndu-se modificaţia de culoare neagră; aceasta prin sublimare în vid duce la modificaţia roşie;

— magneziul şi aluminiul reacţionează destul de greu cu sulful, necesită temperaturi ridicate şi absenţa unui exces de magneziu în primul caz, iar pentru Al_2S_3 este necesară o amorsare a reacţiei;

— sulfura de taliu (III) se obţine din taliu topit iar final se distilă excesul de sulf;

— Cr_2S_3 şi WS_2 se obţin prin reacţia metalelor cu vapori de sulf la temperaturi de 700 şi respectiv 880° C;

— prin reacţia dintre fier şi sulf la temperatură ridicată se obţine în mod frecvent o fază nestoichiometrică de forma $Fe_{1-x}S$.

b) **Reducerea sulfaţilor.** Această metodă se utilizează cu bune rezultate pentru obţinerea sulfurilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Ca reducător se foloseşte în mod frecvent cărbunele. Reacţia are loc la temperatură ridicată care variază în funcţie de natura metalelor.

Pentru obţinerea Na_2S temperatura de reacţie este de 750—800° C. Reacţia are loc conform ecuaţiei:



$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$

Peste temperatura de 900°C are loc o reacţie secundară între sulfura de sodiu şi sulfatul de sodiu, cu formare de dioxid de sulf.

Pentru obţinerea Cs_2S se foloseşte drept reducător un amestec format din 20% hidrogen şi 80% azot.

Sulfura de magneziu se obţine din sulfat de magneziu şi sulfură de carbon după ecuaţia:



$$3MgSO_4 + 4\,CS_2 \rightarrow 3\,MgS + 4\,COS + 4\,SO_2$$

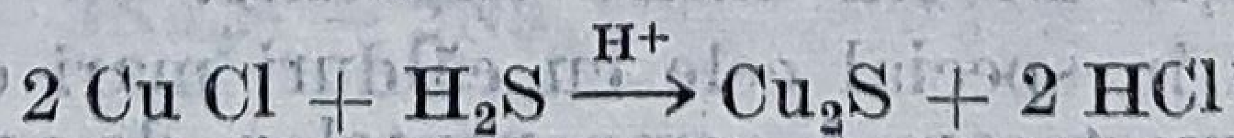
Pentru metodele de obţinere ale unor sulfuri în stări de oxidare inferioare vezi 9.3.1.

METODE DE OBŢINERE A SULFURILOR ÎN SOLUŢIE

Marea majoritate a sulfurilor metalelor grele se obţin cel mai comod în soluţie, fiind greu solubile în apă. Tot în soluţie se obţin şi sulfurile metalelor în stări maxime de oxidare, sulfuri care, aşa cum s-a menţionat, nu se pot obţine prin reacţie directă.

Ca agenţi de precipitare se folosesc în mod curent hidrogenul sulfurat, sulfura de amoniu sau alte combinaţii care generează prin hidroliză hidrogen sulfurat.

Astfel, sulfurile caracterizate prin valori mici ale produsului de solubilitate (v. 9.3.1), sînt practic insolubile în apă şi în acizi diluaţi (Cu_2S, Ag_2S, Au_2S, HgS). Sulfurile acestor metale se obţin prin precipitare din săruri solubile cu hidrogen sulfurat în mediu slab acid:



$$2\,CuCl + H_2S \xrightarrow{H^+} Cu_2S + 2\,HCl$$



$$2\,K[Au(CN)_2] + H_2S \rightleftharpoons Au_2S + 2\,KCN + 2\,HCN$$

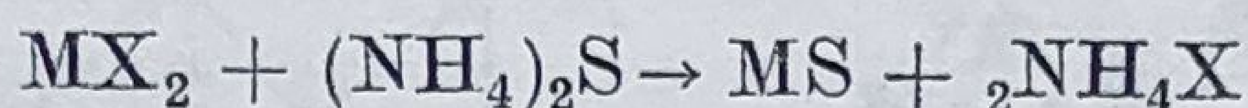
Această reacţie este reversibilă şi soluţia trebuie să fie saturată cu H_2S.



$$2\,HAuCl_4 + 3\,H_2S \rightarrow Au_2S_3 + 8\,HCl$$

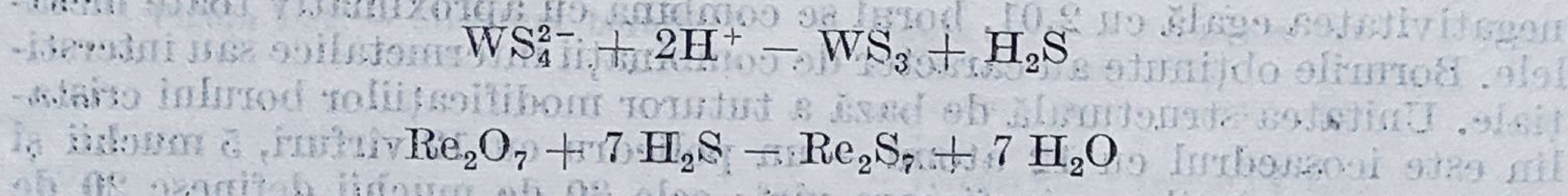
Sulfurile de Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, cu produs de solubilitate mai mare decît cele menționate anterior, solubile în mediu slab acid, nu se pot obține prin precipitare cu hidrogen sulfurat în mediu acid. Aceasta, deoarece prezența în mediul de reacție a unui acid mai tare împiedică disocierea H_2S și nu se poate atinge produsul de solubilitate al acestora.

În aceste cazuri este indicată sulfura de amoniu ca agent de precipitare și/sau prezența unui mediu bazic. Reacțiile au loc conform ecuației :



$$MX_2 + (NH_4)_2S \rightarrow MS + {}_2NH_4X$$

Sulfurile metalelor în stări de oxidare maxime, cum ar fi WS_3, MoS_3, Re_2S_7, SnS_4 se obțin prin descompunerea tiosărurilor în mediu acid sau prin reacția dintre oxizii acestor metale și hidrogen sulfurat :



$$WS_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow WS_3 + H_2S$$

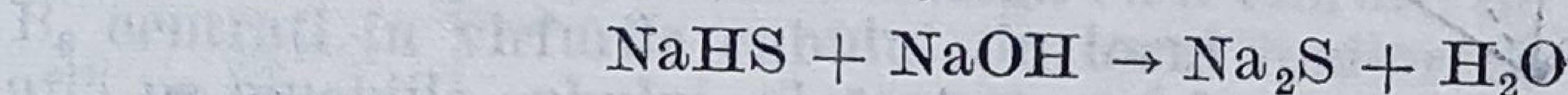
$$Re_2O_7 + 7\,H_2S \rightarrow Re_2S_7 + 7\,H_2O$$

În cazul metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sulfurile pot fi obținute și în soluție, prin reacția dintre hidroxizii acestora și hidrogen sulfurat, în prima etapă obținîndu-se hidrosulfuri :



$$MOH + H_2S \rightarrow MSH + H_2O$$

În scopul obținerii sulfurilor neutre, peste hidrosulfură se adaugă o cantitate echivalentă de hidroxid de sodiu :



$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$$

Sulfurile metalelor alcaline obținute prin această metodă se separă sub formă de cristalohidrați. Acestea pot fi impurificate frecvent cu polisulfuri.

PROBLEME

1. Comparați proprietățile fizice ale CaS și TiS. Sînt diferite? Comentați proveniența acestor diferențe.
2. Se dă următoarea serie de sulfuri : BaS, FeS, ZnS, MnS, BeS, PbS. Care dintre acestea adoptă același tip de rețea? Grupați-le după tipul de rețea.
3. Ce stare de oxidare prezintă vanadiul în VS_4? Care este structura acestui compus? Este de așteptat să fie diamagnetic sau paramagnetic?
4. Tl_2S și Rb_2S cristalizează în tipuri diferite de rețea. Explicați care este factorul ce determină diferențierea. Razele celor doi ioni sînt 1,48 și respectiv 1,47 Å.
5. Comentați factorii care determină alegerea tipului de rețea pentru următorii compuși de forma AB : NaCl, CsCl, ZnS.

CAPITOLUL 10

COMBINAȚII ALE METALELOR CU ALTE NEMETALE

10.1. BORURI METALICE

Borul formează cu metalele combinații numite boruri. Avînd electronegativitatea egală cu 2,01, borul se combină cu aproximativ toate metalele. Borurile obținute au caracter de combinații intermetalice sau interstițiale. Unitatea structurală de bază a tuturor modificațiilor borului cristalin este icosaedrul cu 12 atomi — un poliedru cu 12 vîrfuri, 5 muchii și 5 fețe care se întîlnesc în fiecare vîrf; cele 30 de muchii definesc 20 de fețe triunghiulare echilaterale (fig. 10.1).

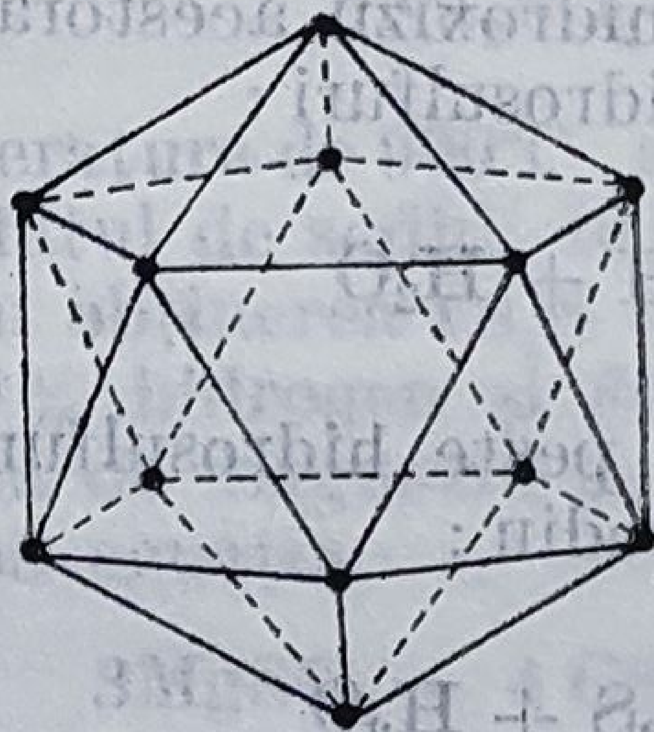


Figura 10.1. — Icosaedru regulat de B_{12}.

Atomii de bor manifestă o tendință accentuată de a se grupa formînd structuri rigide de icosaedri legați între ei tridimensional lăsînd însă goluri interstițiale în care pot fi incluși atomi străini.

Ca și în cazul fazelor intermetalice, stoichiometria și structurile borurilor sînt determinate în special de rețelele borului și rețelele metalelor, de tendința atomilor de bor de a se uni între ei și mai puțin de raportul de valență.

Bazat pe aranjarea atomilor, R. Kiesling a clasificat borurile în patru grupe:

I. Boruri cu atomi de bor izolați: din această categorie fac parte borurile inferioare de formă generală M_4B, M_3B, M_5B_2, M_7B_3.

În aceste boruri, raportul M/B este mai mare decît 2 sau 3, fapt care nu permite formarea unor legături directe B—B — atomii respectivi rămînînd izolați.

În structurile borurilor de forma M_4B și M_2B — atomii de bor se află în golurile prismelor trigonale sau antiprismelor patratice între straturile formate de atomii metalici.

II. Boruri cu lanțuri în zig-zag; lanțurile respective pot fi:

— lanțuri simple M—B așa cum se întîlnesc în compusul FeB (fig. 10.2);

— lanțuri duble M_3B_4 — așa cum se întîlnesc în borura de crom de forma Cr_3B_4.

III. Boruri cu rețele bidimensionale de atomi de bor — această categorie de boruri este reprezentată de compuși de forma MB_2, M_2B_5.

Structura cristalină a borurilor de forma MB_2 este foarte simplă: straturile hexagonale de atomi metalici aranjați compact alternează cu straturi de atomi de bor în interstiții (fig. 10.3).

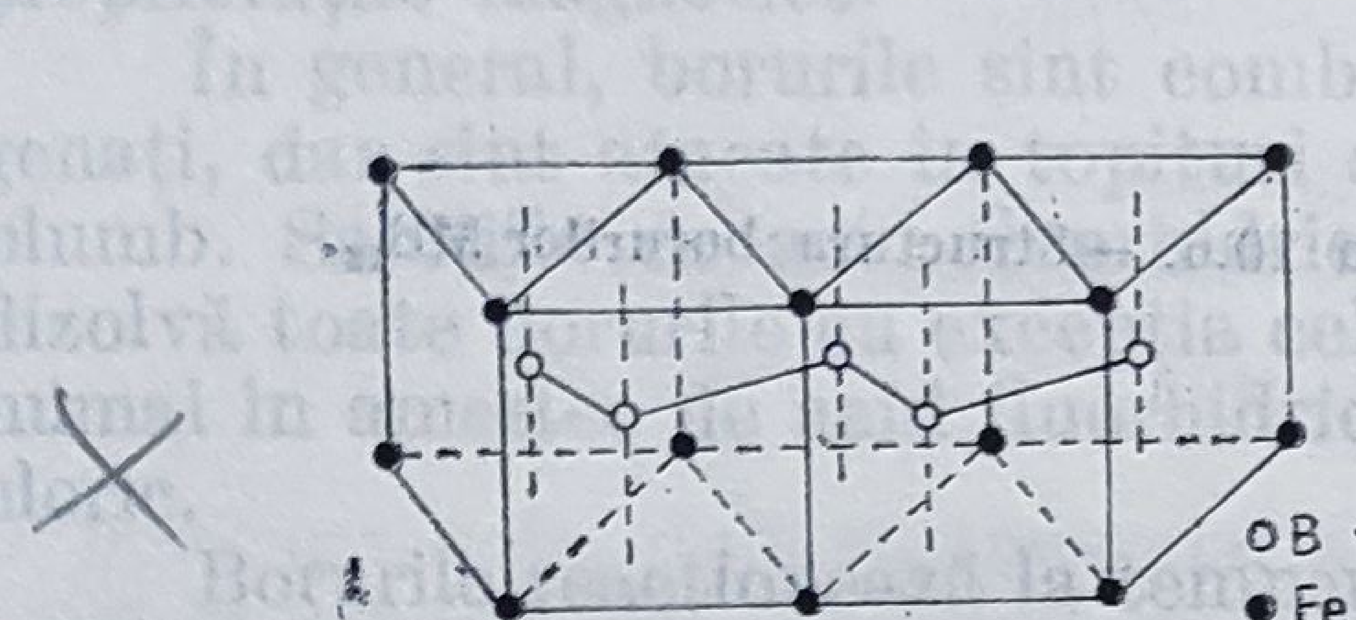


Figura 10.2. — Structura borurii FeB.

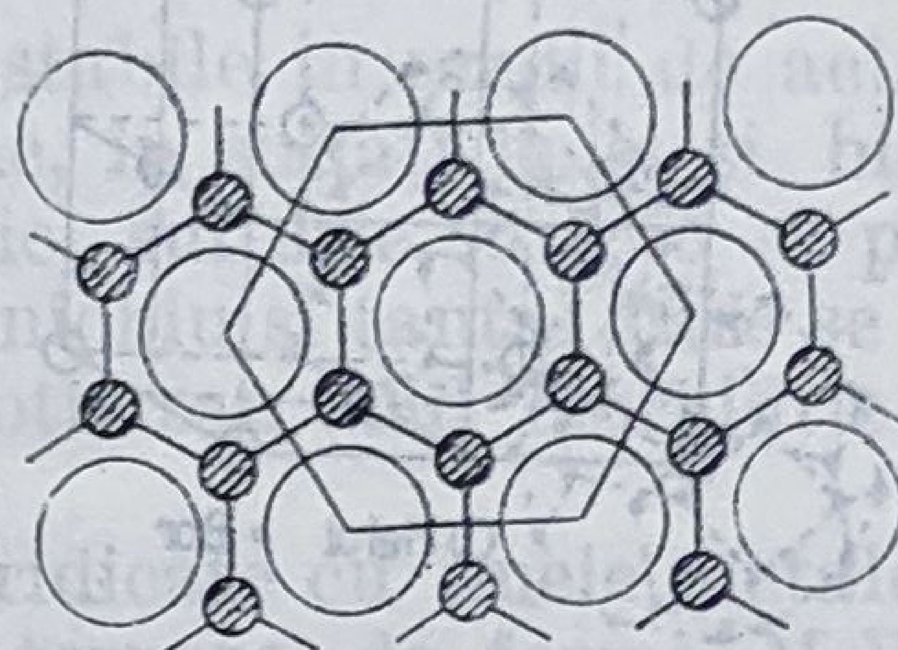


Figura 10.3. — Structura borurilor MB_2
— cercuri mari: atomii metalici;
— cercuri mici: atomii de bor.

IV. Boruri cu rețele tridimensionale din care fac parte compuși de tipul MB_4, MB_6, MB_{12}.

a) Tetraboruri MB_4 — Au fost studiate în cadrul acestui tip de boruri cu rețele tridimensionale borurile lantanoidelor (cu excepția europiului și prometiului), borurile unor actinoide: Th, U, Pu și borura de calciu. Toate aceste boruri au o structură comună de simetrie tetragonală (fig. 10.4).

b) Hexaboruri MB_6 — Această categorie de boruri prezintă o structură foarte simplă și formal analogă cu a clorurii de cesiu avînd octaedri B_6 centrați în vîrfurile cubului (în locul ionilor Cl^-). Atomii de bor se află pe muchiile cubului, alcătuind astfel o rețea tridimensională infinită, care permite aranjarea unor atomi metalici mari în centrul cuburilor (fig. 10.5).

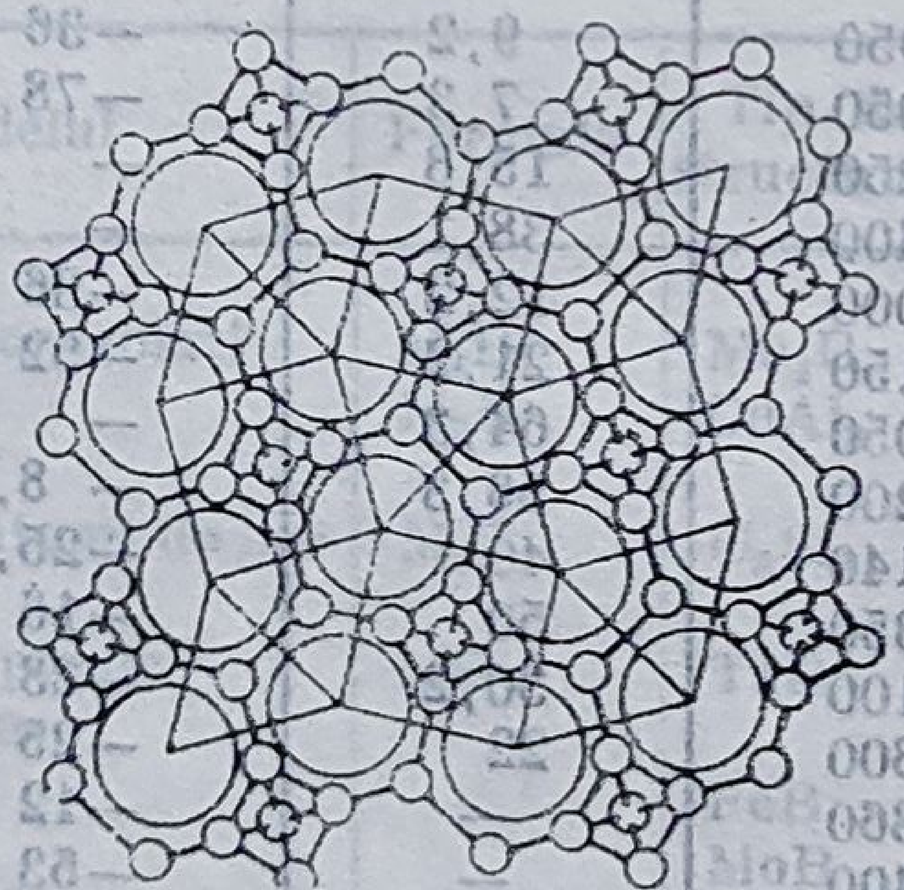


Figura 10.4. — Structura borurilor MB_4
— cercuri mari: atomii metalici;
— cercuri mici: atomii de bor.

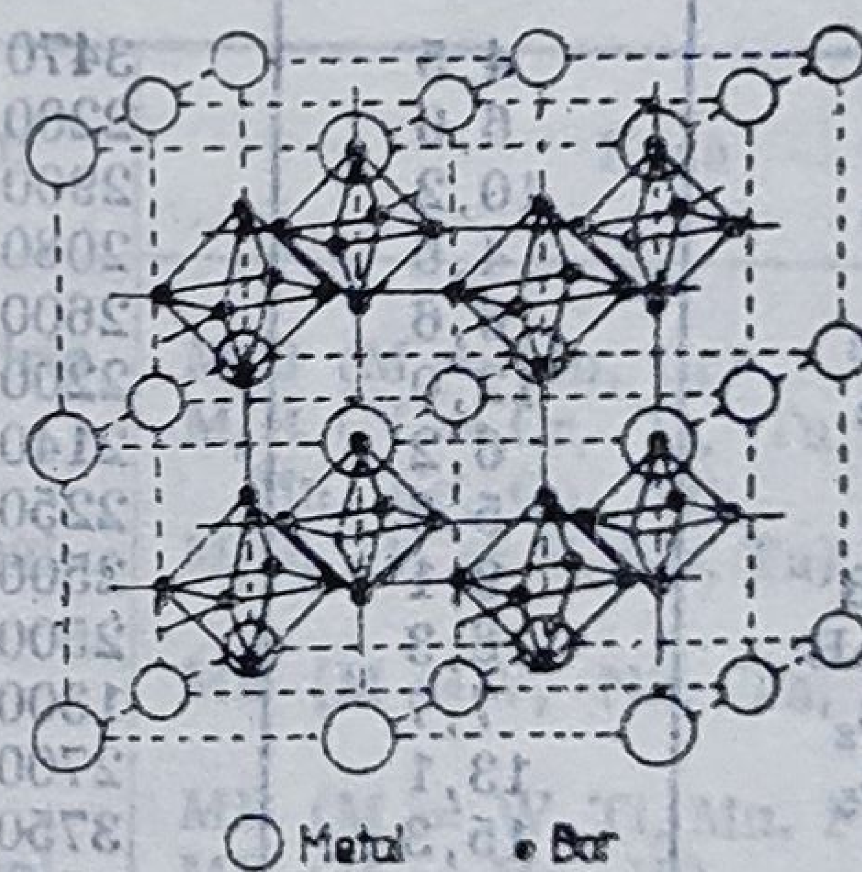
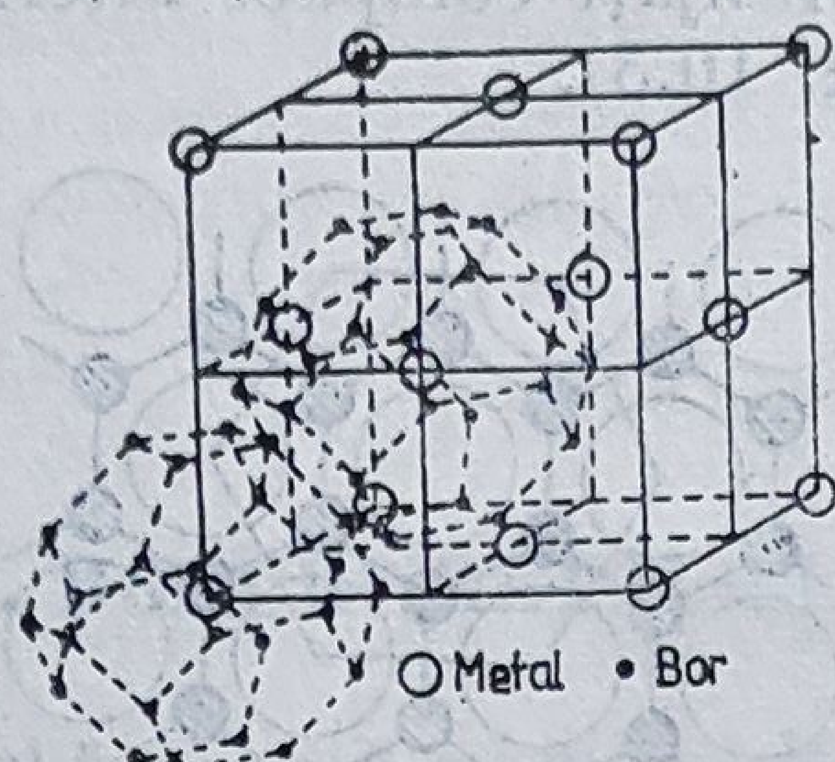


Figura 10.5. — Structura borurilor MB_6.

c) Dodecaboruri MB_{12} — Din această categorie fac parte borurile lantanoidelor cuprinse între terbiu și lutețiu precum și borurile de scandiu, ytriu, zirconiu, uraniu și plutoniu. Structura acestor boruri este alcătuită din atomii metalici respectivi și cuboctaedri B_{12} aranjați așa cum sînt

dispuşi ionii de Na^+ şi Cl^- în clorura de sodiu. Fiecare poliedru B_{12} este legat prin 12 astfel de legături cu cele 12 poliedre vecine într-o reţea tridimensională (fig. 10.6).



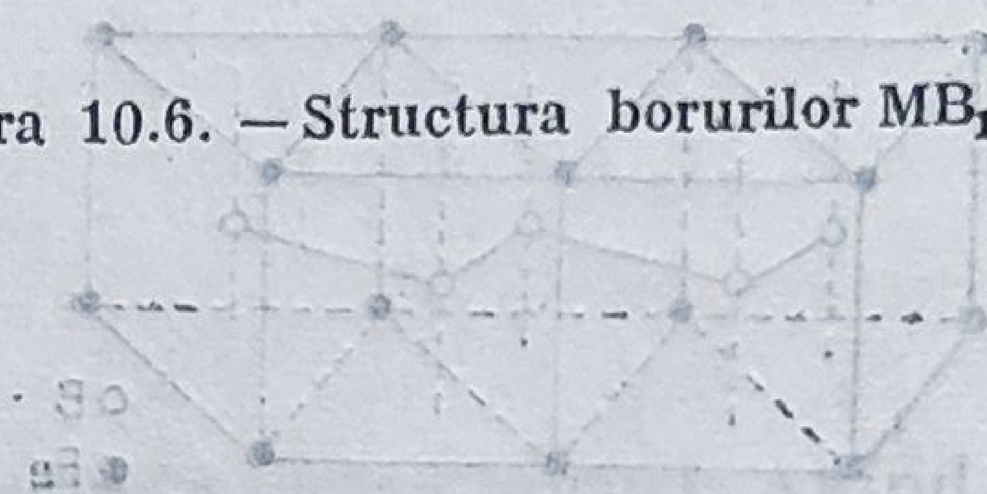


Figura 10.6. — Structura borurilor MB_{12}.

10.1.1. PROPRIETĂŢI

Borurile sînt substanţe cu caracter metalic. Prezintă opacitate, luciu metalic, conductibilitate electrică şi termică mare, puncte de topire ridicate. O proprietate caracteristică a borurilor metalice este duritatea foarte mare, apropiată de duritatea diametrului precum şi rezistenţă mare la acizi şi alţi agenţi chimici. Cel mai mult studiate au fost borurile metalelor tranziţionale datorită proprietăţilor refractare deosebite pe care le au.

Literatura de specialitate indică studii complete asupra constantelor fizice ale acestor boruri, studii din care se desprind următoarele (tab. 10.1) :

Tabelul 10.1. Constante fizice ale borurilor metalelor tranziţionale

Boruri	Densitate (g/cm³)	Microduritate (kg/mm²)	Temp. de topire (°C)	Rezistivitate (μohm.cm)	ΔH^0_{298} atom B (kcal.mol⁻¹)
TiB_2	4,5	3470	2950	9,2	−36
ZrB_2	6,0	2200	3050	7,3	−78
HfB_2	10,2	2900	3250	15,8	—
VB_2	4,6	2080	2400	38,1	—
NbB_2	6,6	2600	3000	12,2	−36
TaB_2	12,0	2200	3150	21,2	−52
CrB	6,2	2140	2050	64,3	—
CrB_2	5,6	2250	2200	56,3	− 8,5
Mo_2B	9,1	2500	2140	40	−25,5
α-MoB	8,3	2500	2350	50	−16
MoB_2	7,7	1300	2100	30,2	−23
W_2B_5	13,1	2700	2300	22	−25
WB	15,3	3750	2860	—	−12
ThB_4	8,4	2550	2400	—	−53
UB_4	9,3	2550	2500	30	—

— temperaturile de topire cresc în grupă şi descresc în perioadă;

— cele mai mari temperaturi de topire le prezintă borura de hafniu (HfB_2) şi cea de tantal (TaB_2). Temperaturile de topire ridicate sînt o consecinţă a modului de asamblare al atomilor de bor în reţeaua cristalină a metalului;

— rezistivitatea borurilor crește odată cu creșterea numărului de electroni în orbitali d;

— susceptibilitățile magnetice ale borurilor sînt mai scăzute decît ale metalelor respective — datorită gradului de împerechere a electronilor d și datorită factorilor cristalografici care le influențează în mod deosebit proprietățile magnetice.

În general, borurile sînt combinații stabile în medii de acizi halogenați, dar sînt atacate în topituri alcaline, în sulfați acizi și bioxid de plumb. Soluțiile de acid fluorhidric, azotic, sulfuric, oxalic și percloric dizolvă toate borurile cu excepția celor de niobiu și tantal care se dizolvă numai în amestec de acid fluorhidric și azotic sau acid clorhidric și percloric.

Borurile reacționează la temperaturi ridicate cu unele metale topite sau cu azoturi metalice formînd sisteme ternare de forma M_2B_2C sau M_2BC sau $M_xM'_yB_z$.

Astfel de sisteme ternare s-au pus în evidență prin interacția unor boruri ale molibdenului cu metale din grupa VIII B.

Oxidarea borurilor începe lent la 670° C și merge rapid la 1100—1300°C.

Rezistența față de oxigen este mai mare la borurile elementelor de la începutul seriilor tranziționale și scade spre sfîrșitul seriilor.

Referitor la structura borurilor metalice, pe baza datelor din literatură Hägg admite că fazele interstițiale ale borurilor metalelor tranziționale se formează cînd raportul $r_B/r_M \leqslant 0{,}59$.

Deoarece $r_B = 0{,}087$ mm, condiția lui Hägg se îndeplinește numai în cazul metalelor care au raze atomice mari cînd se formează structuri simple, cubice sau hexagonale. Celelalte metale tranziționale care au razie atomice mici formează structuri complicate unde apar legături între atomii de bor.

În tabelul 10.2 sînt date cîteva tipuri de structuri ale borurilor.

Tabelul 10.2. Tipuri de structuri ale borurilor

Modelul	Formula	Tip de structură	Sistem	Faza
Atomii de bor izolați	M_4B	Mn_4B	romboedric	M_4B (M = Mn, Cr)
	M_2B	$CuAl_2$		M_2B (N = Cr, Ti, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni)
Perechi de atomi de bor izolați	M_3B_2	U_3Si_2	tetragonal	M_3B_2 (M = V, Nb, Ta)
Lanțuri simple de atomi de bor	MB	TaB	rombic	MB (M = V, Nb, Ta, Cr, Mo)
		FeB	rombic	MB (M = W, Ti, Mn, Fe, Co,Ni)
		MoB	tetragonal	MB (M = Mo, W)
Lanțuri duble	M_3B_4	Ta_3B_4	rombic	M_3B_4 (M = V, Nb, Ta, Cr, Mn)
Rețea de atomi de bor	MB_2	AlB_2	hexagonal	MB_2 (M = Ti, Zr, Hf, Sc, Y, V, Nb, Ta, Mo, U)
	M_2B_5	ε-W_2B_5 ε-Mo_2B_5	romboedric	M_2B_5 (M = V, Cr, Mo, W)
Schelete de atomi de bor	MB_4	UB_4	tetragonal	MB_4 (M = U, Th, V, Ln)
	MB_6	CaB_6	cubic	MB_6 (M = Ca, Sr, Ba, Sc, Ln)
	MB_{12}	UBa_{12}	cubic	MB_6 (M = Ti, Zr, U, La)

10.1.2. METODE DE OBȚINERE

În literatură sînt citate foarte multe metode pentru obținerea borurilor metalice, metode care pot fi grupate în patru grupe mari:

I. Sinteza directă din elemente;
II. Reducerea metalotermică a oxizilor;
III. Electroliza în topitură;
IV. Descompunerea compușilor volatili.

I. Sinteza directă din elemente decurge conform reacției:



$$M + B \rightarrow MB$$

Reacția are loc în cuptoare electrice la temperaturi înalte de circa 2000° C în vid sau în atmosferă inertă. Procesul de formare a borurii are la bază difuzia atomilor de bor în metal. Borurile formate se topesc la temperaturi mai ridicate decît componentele. Varianta optimă constă în sinterizarea amestecului de metale în stare pulverulentă. S-au preparat prin această metodă boruri foarte pure ale metalelor tranziționale din grupele IV B, V B, VI B.

II. Reducerea metalotermică a oxizilor. Tipurile generale de reacții care ilustrează generalizarea metodei sînt:



a) $MO + B_2O_3 + Al(Mg, Ca) \rightarrow MB + (Al, Mg, Ca)_xO_y$



b) $MO + B_2O_3 + C \rightarrow MB + CO$



c) $MO + 2B \rightarrow MB + BO$

a) Așa cum se observă metoda constă în reducerea oxidului de bor în amestec cu oxidul celuilalt metal, cu aluminiu, calciu sau magneziu. Prin această metodă s-au preparat borurile de crom, molibden, wolfram — dar cu impurități.

b) Reducerea amestecului de oxizi cu cărbune conduce de asemeni la boruri impurificate cu carburi. Din acest motiv se recomandă folosirea anhidridei borice în exces în vederea scăderii conținutului în carbon. Metoda a fost aplicată la obținerea borurilor metalelor din grupa IV B, V B, VI B.

c) Încălzirea oxizilor metalici cu bor în cantități stoichiometrice asigură îndepărtarea oxigenului sub forma unui oxid volatil. Reacția are loc în vid la 1500—1700° C pentru eliminarea totală a oxidului de bor. Metoda este utilizată la obținerea borurilor lantanoidelor.

III. Electroliza în topitură. Prin electroliza în topitură a amestecurilor boraților metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase cu oxizi greu fuzibili se obțin boruri, conform reacției generale:



$$MO + MBO_2 + \rightarrow MB + O_2$$

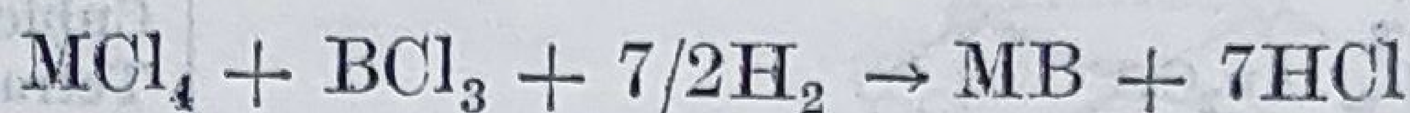
Pentru fluidizarea amestecului se adaugă fluoruri alcaline sau alcalino-pămîntoase. Reacția are loc în creuzete de grafit la temperaturi între 900—1100° C. Metoda este utilizată pentru obținerea borurilor metalelor tranziționale din grupele IV B, V B, VI B.

IV. Descompunerea compușilor volatili are loc conform reacției generale:



$$MX_n + BY_3 + nH_2 \rightarrow MB + nHX + 3HY$$

Obținerea borurilor are loc prin disocierea amestecului halogenurilor metalului tranzițional și a halogenurii de bor pe un filament de wolfram în atmosferă de hidrogen. Metoda permite obținerea borurilor elementelor din grupele IV B, V B, VI B în stare compactă conform următoarelor condiții de lucru (tab. 10.3) și reacției generale:



$$MCl_4 + BCl_3 + 7/2H_2 \rightarrow MB + 7HCl.$$

Tabelul 10.3. Condițiile de separare ale borurilor

Borura	Temperatura de separare, (°C)	Materia primă
Borura de titan	1000–1300	$TiCl_4$
Borura de zirconiu	1700–2500	$ZrCl_4$
Borura de hafniu	1900–2700	$HfCl_4$
Borura de vanadiu	900–1300	VCl_4
Borura de tantal	1600–2000	$TaCl_5$

Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, borurile metalice se utilizează ca materiale anticorozive, refractare, abrazive, precum și în generatoarele de energie atomică pentru reglarea fluxului de neutroni. În ultimii ani, borurile și-au găsit largi utilizări în tehnica spațială.

10.2. CARBURI METALICE

Carbonul formează cu elementele mai puțin electronegative decît el — cu metalele — o serie de sisteme binare numite carburi metalice, care au proprietăți deosebite de ale combinațiilor carbonului cu nemetalele sau cu hidrogenul. Funcție de natura lor, carburile pot fi clasificate în patru categorii și anume:

I. Carburi ionice;
II. Carburi covalente;
III. Carburi interstițiale;
IV. Carburi intermediare de: crom, mangan, fier, cobalt și nichel.

Studiul proprietăților fizice și chimice precum și a structurilor cristaline ale carburilor trebuie urmărit ținînd cont de clasificarea de mai sus.

În tabelul 10.4 sînt date structurile cristaline ale unor carburi reprezentative conform clasificării de mai sus.

I. Carburi ionice: sînt carburile pe care le formează elementele din grupele I A și II A, aluminiul, lantanoidele și actinoidele.

La rîndul lor, carburile ionice se pot împărți în mai multe categorii:

a) Carburi care conțin ionul C^{4-}: se cunosc din această categorie numai două carburi carbura de beriliu (Be_2C) și carbura de aluminiu (Al_4C_3). În ambele carburi a fost pusă în evidență cu ajutorul spectroscopiei de raze X, prezența de atomi de carbon singulari. Rețeaua carburii de beriliu este rețeaua antifluorinei — o rețea geometric identică cu a fluorinei dar în care pozițiile ionilor pozitivi (Be^{2+}) și negativi (C^{4-}) sînt inversate;

b) Carburi care conțin ionul C_2^{2-} — sînt, de fapt, *acetiluri* ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase: Na_2C_2, CaC_2 etc. În rețeaua carburii

Tabelul 10.4. Clasificarea carburilor metalice după tip şi structură

Tipul	Exemple	Reţeaua cristalină
M_2C_2	Li_2C_2, Na_2C_2	Cubică
	Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2	Tetragonală (CaC_2)
M_2C_3	Mg_2C_3	Hexagonală
MC_2	MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, ZnC_2 CdC_2, KHC_2, PbC_2, PrC_2, NdC_2, LaC_2, CeC_2 SmC_2	Tetragonală (CaC_2)
	SmC_2	Tetragonală (CaC_2)
M_4C_3	Al_4C_3	Romboedrică stratificată
M_7C_3	Mn_7C_3, Cr_7C_3	Romboedrică stratificată
MC	TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, CrC, FeC	
	NiC	Cubică (Na Cl)
	ThC, UC	Cubică (NaCl)
	MoC, WC	Hexagonală
M_2C	Be_2C	Cubică (antifluorină)
	Fe_2C, Co_2C	—
	Ta_2C, Mo_2C, W_2C	Hexagonală (CdI_2)
M_3C	Fe_3C	Rombică sau cubică
	Mn_3C	Rombică sau tetragonală
	Ni_3C	Rombică sau hexagonală
	Co_3C	Rombică
	Y_3C, La_3C, Ce_3C, Nd_3C, Sm_3C	Cubică

de calciu, ionii Ca^{2+} şi C_2^{2-} ocupă aceleaşi poziţii ca şi ionii reţelei clorurii de sodiu; din cauza formei alungite a ionilor acetilură, simetria cristalului este aceea a sistemului patratic (fig. 10.7);

c) Carburi care conţin ionul C_3^{4-}: din această categorie face parte carbura de magneziu, Mg_2C_3. Ionul C_3^{4-} poate avea structura $^{2-}C{=}C{=}C^{2-}$;

d) Carburile elementelor tranziţionale de tip *f*, care sînt de două feluri: M_2C_3 şi MC_2.

Studii efectuate prin spectroscopie cu raze X asupra acestor carburi au arătat că ele conţin grupe C_2 care însă probabil nu sînt anioni C_2^{2-} ca în CaC_2 (cu distanţe C—C = 0,119 nm, deoarece distanţele C—C sînt mult mai mari 0,128—0,132 nm (la lantanoide) şi 0,129—0,134 nm (la actinoide).

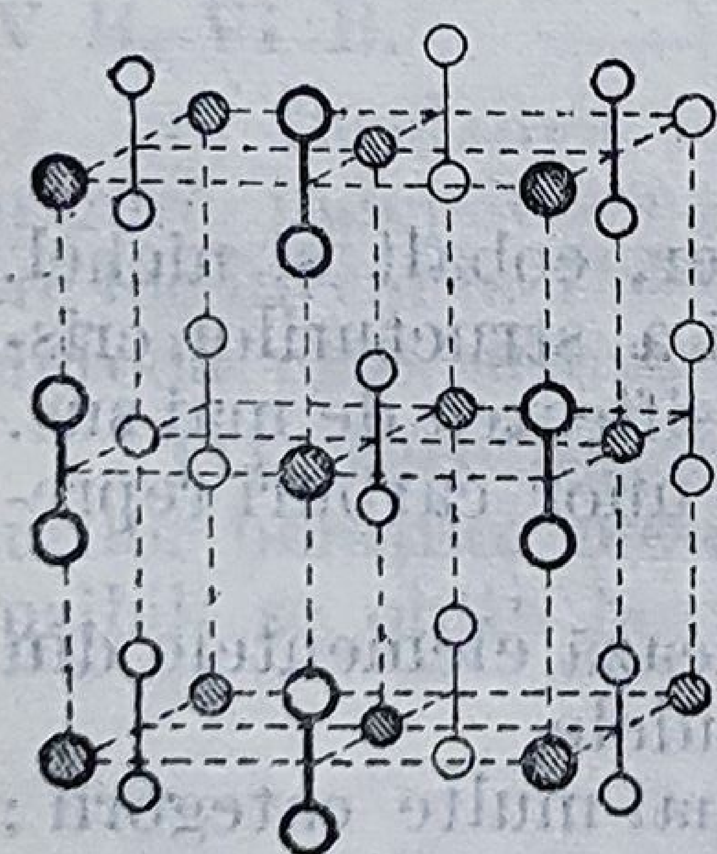


Figura 10.7. — Reţeaua cristalină a carburii de calciu.

Explicaţia care se poate da ar fi următoarea: atomii metalului nu cedează carbonului numai doi electroni, ceea ce ar duce la ioni C_2^{2-} şi M^{2+}, ci cedează trei electroni. Astfel, reţeaua este compusă din ioni C_2^{3-} şi M^{3-} (în acest tip de carburi mai pot interveni şi legături intermetalice). Cel de al treilea electron în ionul C_2^{3-} este probabil conţinut într-un orbital de antilegătură al ionului C_2^{2-}.

II. Carburi covalente: sînt carburile pe care le formează borul, siliciul şi nemetalele.

III. Carburi interstiţiale: sînt carburile pe care le formează metalele tranziţionale din grupele IV B — VI B (cu excepţia celor care au raze atomice mai mici de 0,13 nm) prin inserţia atomilor de carbon în golurile octaedrice ale unei reţele compacte de atomi metalici.

Se cunosc carburi interstițiale de forma : MC unde M : titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu, tantal, wolfram și molibden. Toate aceste carburi cu excepția WC și MoC, prezintă rețea tip clorură de sodiu. Carburile de wolfram și cobalt prezintă o rețea hexagonală (fig. 10.8).

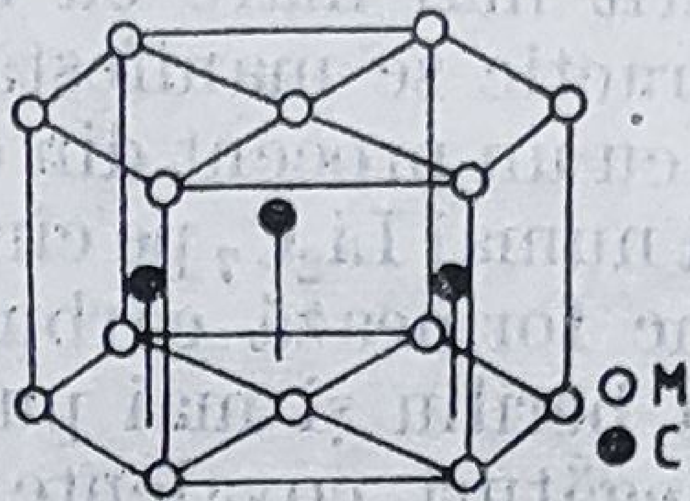


Figura 10.8. — Rețeaua hexagonală a carburilor de tip MC.

Alt tip de carburi interstițiale sînt carburile de forma M_2C unde M : tantal, molibden și wolfram, care cristalizează în rețea hexagonală stratificată tip iodură de cadmiu.

De obicei, carburile interstițiale au compoziții nestoichiometrice.

IV. Carburile intermediare de crom, mangan, fier, cobalt și nichel sînt carburi intermediare între cele ionice și interstițiale.

Elementele crom, mangan, fier, cobalt și nichel avînd raze atomice mici ($r < 0{,}13$ nm) nu pot să includă atomi străini în rețelele lor fără o modificare mare a acestora. Din această cauză, aceste metale formează o categorie de carburi intermediare între cele ionice și interstițiale, carburi care pot prezenta următoarele rețele :

— rețea tip NaCl — cele de forma MC unde M : Cr, Fe, Ni ;

— rețea ortorombică — cele de forma M_3C unde M : Mn, Fe, Co, Ni.

La unele din aceste carburi de forma M_3C se pot întîlni și alte tipuri de rețele (de exemplu Fe_3C apare și cu rețea cubică ; Mn_3C apare și cu rețea tetragonală ; Ni_3C — hexagonală) ;

— rețea romboedrică stratificată : cele de forma M_7C_3 unde M : Cr, Mn.

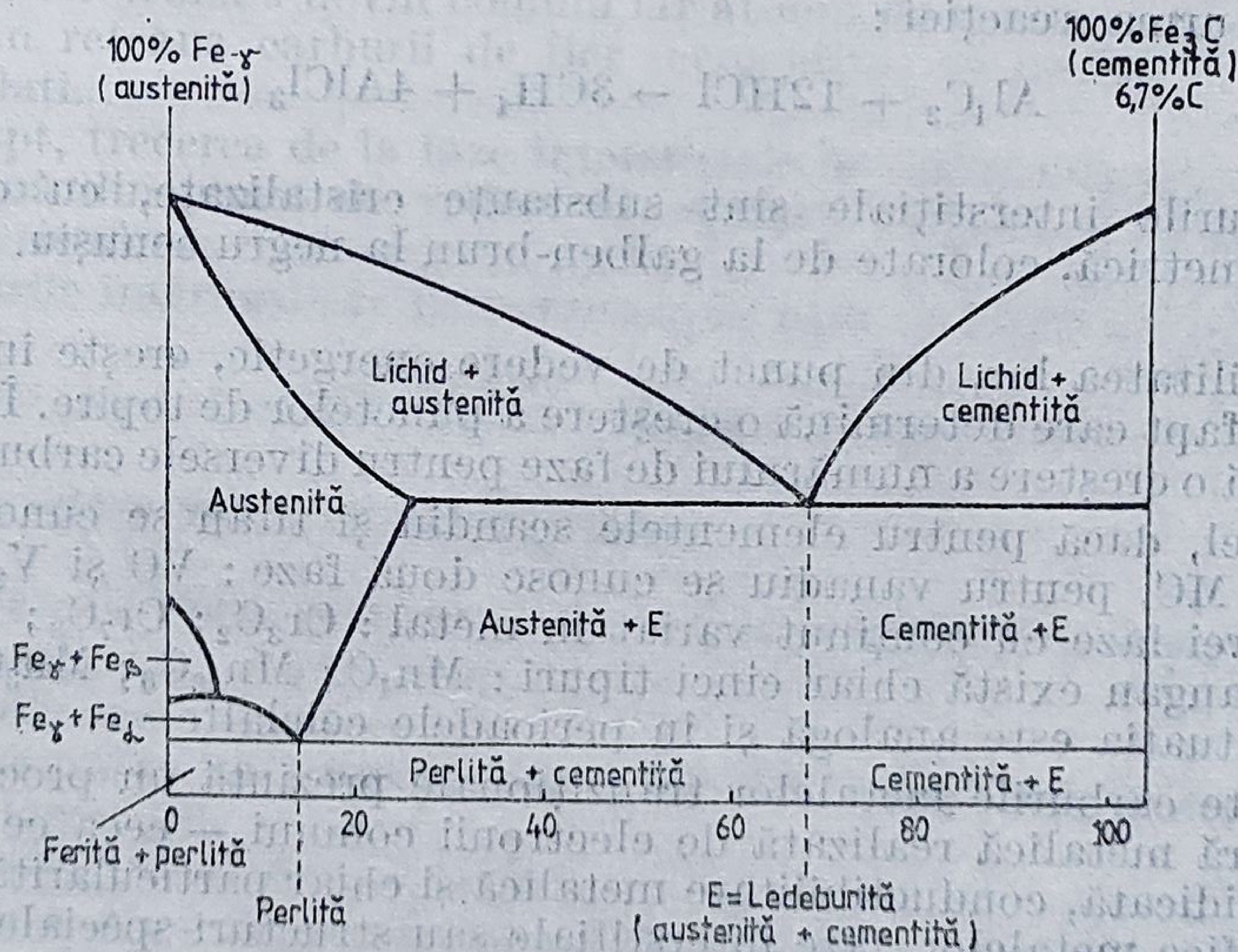


Figura 10.9. — Diagrama $Fe-Fe_3C$.

Prin dizolvarea carbonului în metale se obțin sisteme Me—C care includ faze cu structuri cristaline tipice de aliaje sau combinații intermetalice, așa cum se întîlnesc în sistemul $Fe-Fe_3C$ (fig. 10.9).

10.2.1. PROPRIETĂŢI

Pentru carburile metalelor alcaline este caracteristică formarea unor puternice legături covalente între atomii de carbon. Tăria acestor legături este cu atît mai mare cu cît scade primul potenţial de ionizare al metalului şi practic se manifestă prin tendinţa metalelor respective de a forma carburi cu un procent din ce în ce mai mare de carbon. De exemplu, litiul formează numai Li_2C_7 pe cînd sodiul formează Na_2C_2 şi NaC_3. Celelalte metale alcaline formează carburi cu un procent mare de carbon (KC_8, KC_{60} etc.). La beriliu şi mai puţin la magneziu, trebuie menţionată formarea unor legături covalente între M—M, datorită posibilităţilor de tranziţii $s \rightarrow p$ datorită structurii electronice a acestor metale.

De aceea la beriliu întîlnim Be_2C iar la magneziu MgC_2 dar şi Mg_2C_3.

Carburile ionice sînt substanţe cristalizate, albe, incolore (cele alcaline) sau cenuşii (cele alcalino-pămîntoase), stabile numai în stare solidă.

Nu conduc curentul electric la temperatură obişnuită şi au caracter reducător.

În general carburile ionice se caracterizează printr-o mare reactivitate chimică. Astfel, reacţionează energic cu apa, reacţia fiind însoţită de explozie.

Sub acţiunea lentă a vaporilor de apă, carburile ionice se descompun după reacţia :



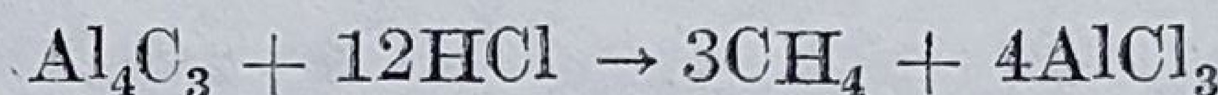
$$C^{4-} + 4HOH \rightarrow CH_4 + 4OH^-$$

În mod analog, acetilurile reacţionează cu apa după reacţia :



$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Carburile ionice sînt atacate de acizi minerali punînd în libertate metan în urma reacţiei :



$$Al_4C_3 + 12HCl \rightarrow 3CH_4 + 4AlCl_3$$

Carburile interstiţiale sînt substanţe cristalizate, cu compoziţie nestoichiometrică, colorate de la galben-brun la negru cenuşiu. Au aspect metalic.

Stabilitatea lor, din punct de vedere energetic, creşte în grupă de sus în jos, fapt care determină o creştere a punctelor de topire. În perioadă se constată o creştere a numărului de faze pentru diversele carburi formate.

Astfel, dacă pentru elementele scandiu şi titan se cunosc carburi de forma MC, pentru vanadiu se cunosc două faze : VC şi V_2C, pentru crom — trei faze cu conţinut variat în metal : Cr_3C_2 ; Cr_7C_3 ; $Cr_{23}C_6$, iar pentru mangan există chiar cinci tipuri : Mn_4C ; $Mn_{23}C_6$; Mn_3C ; Mn_5C_2 ; Mn_7C_3. Situaţia este analogă şi în perioadele celelalte.

Toate carburile metalelor tranziţionale prezintă un procent ridicat de legătură metalică realizată de electronii comuni — ceea ce determină duritate ridicată, conductibilitate metalică şi chiar particularităţi structurale specifice metalelor, faze interstiţiale sau structuri speciale.

Cîteva proprietăţi specifice carburilor interstiţiale sînt date în tabelul 10.5.

Unele dintre carburile metalelor tranziţionale prezintă chiar fenomenul de supraconductibilitate la 2,5 K, 2,7 K şi 9,26 K.

Tabelul 10.5. Proprietățile unor carburi metalice

Carbura	Forma cristalină	Culoarea	Densitatea (Mohs)	Densitatea g/cm³	Punctul de topire, °C
TiC	Cubică (NaCl)	Verde-închis	9	4,93	3140
ZrC	Cubică (NaCl)	Cenușie-violetă	8—9	6,73	3540
VC	Cubică (NaCl)	Neagră		5,77	2810
MbC	Cubică (NaCl)	Neagră	9—10	7,82	3900
TaC	Cubică (NaCl)	Neagră	8	11,65	3880
MoC	Hexagonală	Neagră	7—8	8,78	2692
WC	Hexagonală	Neagră	9	15,63	2870
Mo_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	7	9,18	2687
W_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	9	17,15	2660
Fe_3C	Rombică	Cenușie-metalică		7,4	1834

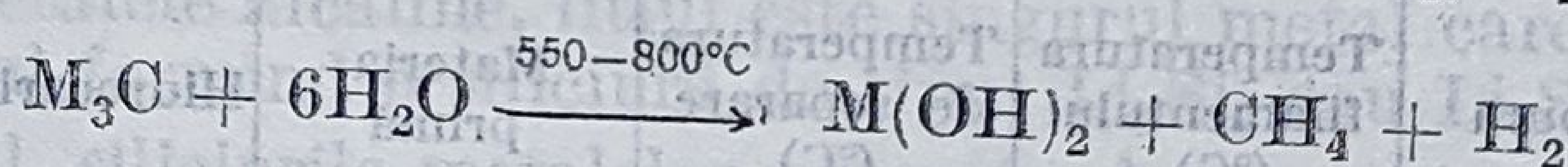
Din punct de vedere chimic, sînt inerte, nefiind atacate de acizi (în special carburile de molibden și wolfram). Carbura de zirconiu este atacată de acizi, apă regală și reacționează cu topiturile alcaline.

Diferențele care apar în diversele tipuri de carburi ale metalelor tranziționale de tip *d* constau în faptul că fazele interstițiale simple sînt formate de obicei de metalele cu un număr mai mic de 5 electroni în nivelul *d*.

Carburile metalelor tranziționale cu un număr mai mare de 5 electroni în nivelul *d* (Fe, Co, Ni) au structuri mai complicate, deoarece în acest caz electronii *s* devin comuni iar atomii de carbon se pot separa. De aceea în rețeaua carburii de fier (cementita) se întîlnesc atomi de carbon izolați.

De fapt, trecerea de la faze interstițiale la carburi de tip cementită este continuă din punct de vedere al legăturii chimice și al modificării structurii cristaline.

Carburile intermediare reacționează la cald cu H_2, N_2, CO_2 și H_2O:



$$M_3C + 6H_2O \xrightarrow{550-800°C} M(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

10.2.2. METODE DE OBȚINERE

Metodele de obținere a carburilor se pot grupa în următoarele clase:

1. Sinteza din componente;
2. Reducerea oxizilor;
3. Carburarea în prezența de oxid de carbon sau hidrocarburi;
4. Izolarea din aliaje;
5. Electroliza sărurilor topite.

1. *Sinteza din componente* poate avea loc prin topirea sau sinterizarea pulberilor metalice sau a hidrurilor cu carbon.

Sinteza în topitură necesită temperaturi cuprinse între 2500—4000°C. În acest mod au fost sintetizate carburile de titan, zirconiu, vanadiu, crom, molibden, wolfram, mangan, fier, toriu și uraniu.

Sinterizarea hidrurilor cu carbon necesită temperaturi cuprinse între 1200—2200°C — adică temperaturi sub temperaturile de topire ale componentelor. Reacţia după care are loc procesul este ;



$$MH + C \rightarrow MC + 1/2H_2$$

2. *Reducerea oxizilor* este o metodă utilizată pentru obţinerea carburilor metalelor tranziţionale din grupele V B, VI B şi pentru uraniu. Procesul are loc la 1700 —2000°C după reacţia :

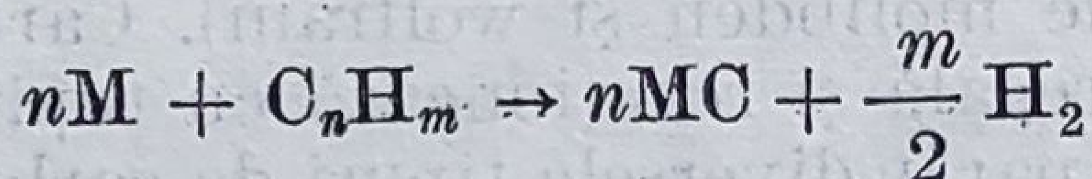


$$MO + C \rightarrow MC + CO$$

3. *Carburarea în prezenţă de oxid de carbon sau hidrocarburi* : carburarea în prezenţă de oxid de carbon s-a aplicat în cazul obţinerii carburilor de crom, wolfram şi mangan.

Pulberea metalică în prezenţă de oxid de carbon formează în prima etapă carbonilul metalic, care ulterior prin piroliză se descompune prin separare de carbură.

Carburarea metalelor sau oxizilor în prezenţă de hidrocarburi la temperaturi ridicate, a fost aplicată pentru obţinerea carburilor de niobiu, tantal, crom, molibden şi wolfram, conform reacţiei :



$$nM + C_nH_m \rightarrow nMC + \frac{m}{2}H_2$$

Se poate utiliza şi carburarea halogenurilor metalelor tranziţionale în prezenţa hidrocarburilor, sau amestec de oxid de carbon şi hidrogen la temperaturi superioare temperaturilor de descompunere a halogenurii ;



$$TiCl_4 + CO + 3H_2 \rightarrow TiC + 4HCl + H_2O$$

În tabelul 10.6 sînt indicate condiţiile de separare ale unor carburi ale metalelor tranziţionale.

Tabelul 10.6. **Condiţiile de separare ale carburilor**

Carbura	Temperatura filamentului (°C)	Temperatura de separare (°C)	Materia primă	Hidrocarbură
ZrC	2000—2700	1700—2400	$ZrCl_4$	$C_6H_5 \cdot CH_3$
HfC	2400—2800	2100—2500	$HfCl_4$	$C_6H_5 \cdot CH_3$
TiC	1600—2000	1300—1700	$TiCl_4$	$C_6H_5 \cdot CH_3$
VC	1800—2300	1500—2000	VCl_4	$C_6H_5 \cdot CH_3$

4. *Izolarea din aliaje* : metoda se bazează pe rezistenţa deosebită a carburilor metalelor tranziţionale faţă de acizii minerali. Astfel, la tratarea feroaliajelor cu acid clorhidric se obţin carburi de titan, molibden, wolfram, niobiu sau tantal.

5. *Electroliza sărurilor topite* : în procesul de elecroliză a topiturilor de carbonaţi ai metalelor alcaline şi oxizi ai metalelor grele, are loc reducerea pînă la carbon, formîndu-se în final carburi.

Solubilizarea oxizilor metalici se realizează prin introducerea fluorurilor alcaline. Astfel, s-au putut separa carburile de wolfram şi molibden prin electroliza oxizilor MoO_3 sau WO_3 în baie de carbonat de sodiu anhidru şi fluorură de litiu.

Trebuie menţionat că, datorită instabilităţii lor, carburile elementelor din grupa I B şi II B nu se pot obţine la temperaturi înalte. De aceea, ele se prepară prin trecerea unui curent de acetilenă prin soluţia amoniacală a unor săruri ce conţin ionii metalici respectivi, sau prin barbotarea acetilenei în soluţia unui compus organic de forma R_2M în petrol — în cazul obţinerii carburii de zinc şi cadmiu:



$$2AgNO_3 + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 + 2HNO_3$$

Fiind substanţe cu o duritate foarte mare, carburile se utilizează ca materiale de şlefuire, înlocuitori ai diamantului, la obţinerea unor aliaje supradure foarte rezistente la uzură.

Soluţiile solide formate din două sau mai multe carburi binare ale metalelor tranziţionale pot fi folosite în loc de oţeluri speciale.

Sistemele ternare de carburi prezintă o rezistenţă la agenţii chimici, mai mare şi duritate mai mare faţă de carburile binare. Soluţiile solide ternare sînt uneori mai pure decît componentele, datorită faptului că la sinterizare se îndepărtează impurităţile.

10.3. SILICIURI METALICE

Siliciul formează cu metalele combinaţii binare numite siliciuri.

Electronegativitatea siliciului este 1,8. Poziţia lui în sistemul periodic determină o comportare analogă cu a carbonului faţă de metale.

Siliciurile au aspect şi structuri cristaline tipice de aliaje sau combinaţii intermetalice.

Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase formează siliciuri de tip intermetalic cu compoziţii stoichiometrice definite, care au uneori formule brute care corespund stărilor de oxidare normale ale elementelor respective.

Dintre metalele alcaline, litiul este singurul metal care reacţionează direct cu siliciul formînd o siliciură de tipul Li_6Si_2 sau Li_4Si.

În general, siliciurile metalelor puternic electropozitive cristalizează în reţele de tipuri cunoscute. Siliciura de magneziu Mg_2Si, cristalizează în reţeaua antifluoritei; siliciurile de calciu, stronţiu, bariu cristalizează în reţele hexagonale.

Siliciurile metalelor de tip *d* şi *f* prezintă caracter metalic dar nu pot fi considerate drept compuşi interstiţiali, deoarece raportul r_{Si}/r_M este foarte mare, apropiindu-se uneori de unitate. Aceasta se datoreşte razei mari a siliciului.

Siliciurile metalelor tranziţionale sînt astfel considerate drept combinaţii intermetalice cu caracter de aliaj sau combinaţii intermetalice.

Datorită valorilor mari ale raportului r_{Si}/r_M, are loc o substituire a atomilor metalici din reţea prin atomi de siliciu, formîndu-se astfel faze cu un conţinut prin atomi de siliciu, formîndu-se astfel faze cu un conţinut de 20—30% siliciu.

În cazul metalelor tranziționale, care au raze atomice mai mari, are loc o modificare a rețelei metalice cu formarea unor structuri complexe în care apar legături covalente între atomii de siliciu.

Pe baza acestor considerente, există în literatură o clasificare mai veche a siliciurilor în două clase : a) siliciuri cu structură metalică și b) siliciuri cu structură complexă.

Siliciurile cu structură metalică păstrează nedeformată rețeaua metalică cubică sau hexagonală și se caracterizează printr-o valoare a raportului $r_{Si}/r_M \geq 0{,}84-0{,}85$.

Silicurile cu structură complexă se caracterizează printr-o valoare a raportului $r_{Si}/r_M = 0{,}62-0{,}84$.

Siliciurile metalelor tranziționale cristalizează în rețele cubice de tipul fluorinei, antifluorinei sau de tip clorură de cesiu, în rețele tetragonale, hexagonale sau rombice (tab. 10.7).

Tabelul 10.7. Siliciuri metalice

Compus	Forma cristalină	Compus	Forma cristalină
CaSi	Trigonală	$CrSi_2$	Hexagonală
MnSi	Cubică	$MoSi_2$	Tetragonală
FeSi	Cubică	WSi_2	Tetragonală
CoSi	Cubică	$MnSi_2$	Cubică
Mn_2Si	Tetragonală		Tetragonală
Co_2Si	Rombică	$CoSi_2$	Cubică
$TiSi_2$	Rombică	U_3Si	Tetragonală
$ZrSi_2$	Rombică	U_3Si_2	Tetragonală
VSi_2	Hexagonală	$FeSi_2$	Tetragonală
	Tetragonală	Mn_5Si_3	Hexagonală
$NbSi_2$	Hexagonală	MoSi	Tetragonală
$TaSi_2$	Hexagonală	$ThSi_2$	Tetragonală

10.3.1. PROPRIETĂȚI

Siliciurile metalelor puternic electropozitive sînt substanțe cristaline, de culoare alb cenușie cu strălucire metalică. Sînt combinații cu densități mici (1,12—3,12), duritate scăzută și temperaturi de topire cuprinse între 900—1200° C.

Siliciurile metalelor tranziționale sînt compuși cristalini care prezintă luciu metalic. Sînt colorate în cenușiu sau negru strălucitor.

Majoritatea siliciurilor metalelor tranziționale sînt foarte dure, greu fuzibile, cu temperaturi de topire cuprinse între 1300—1600° C.

În general, siliciurile au temperaturi de topire mai scăzute decît celelalte sisteme binare refractare, și prezintă o conductibilitate electrică slabă și proprietăți de supraconductori.

În tabelul 10.8 sînt prezentate constantele fizice ale unor siliciuri ale metalelor tranziționale.

Rezistivitatea siliciurilor tranziționale este cu mult mai ridicată decît a metalelor respective ca urmare a formării legăturilor covalente între atomii de siliciu.

În comparație cu celelalte sisteme binare, siliciurile prezintă temperaturile critice de transformare în stare de superconductivitate cele mai

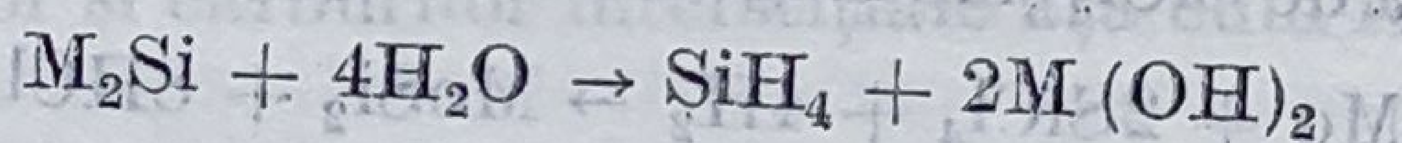
scăzute. Acest lucru se datorește faptului că siliciul are cel mai scăzut potențial de ionizare în seria B, C, Si, N.

Tabelul 10.8. Unele constante fizice ale siliciurilor

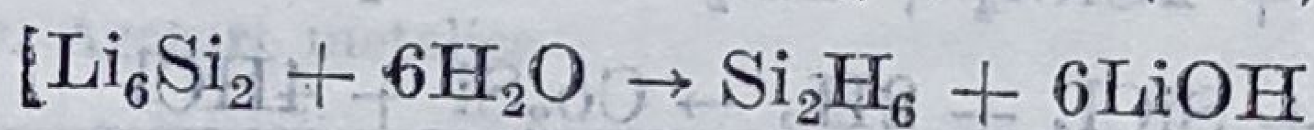
Compus	Densitatea g/cm^3	Punct de topire °C	ΔH^0_{298} atom siliciu kcal.mol^{-2}	Rezistivitate uohm.cm	Temp. critică °K
$CaSi_2$	3,21	1245			
MnSi	5,90	1280			
FeSi	6,1				
CoSi	6,30	1395			
Mn_2Si	6,20	1316			
Co_2Si	7,28	1327			
$TiSi_2$	4,4	1540			
$ZrSi_2$	4,88		−36	75,2	1,2
VSi_2	4,42	1750	−22,7	13,5	1,2
$NbSi_2$	5,3	1950	−12	50,3	1,2
$TaSi_2$	8,8	2400	−2,7	46,2	4,25
$CrSi_2$	4,4	1570	−25,0	1420,3	—
$MoSi_2$	6,24	1870	−26,6	21,5	1,2
WSi_2	9,75	2050	−22,2	12,5	1,2
$MnSi_2$	5,24				
$CoSi_2$	5,3	1277			

Din punct de vedere chimic, siliciurile au în general o stabilitate chimică mare. Astfel, prezintă o rezistență remarcabilă la oxidare și la acțiunea acizilor, chiar la temperaturi ridicate.

O reactivitate ceva mai pronunțată se întîlnește la siliciurile metalelor puternic electropozitive, care reacționează mai ușor cu apa și cu acizii minerali diluați:



$$M_2Si + 4H_2O \rightarrow SiH_4 + 2M(OH)_2$$



$$Li_6Si_2 + 6H_2O \rightarrow Si_2H_6 + 6LiOH$$

Dintre siliciurile metalelor tranziționale numai siliciura de vanadiu este atacată de acidul fluorhidric. Altele reacționează cu amestecuri de acizi: $HNO_3 + H_2SO_4$ (siliciura de wolfram); cu apa regală (Co_2Si, V_2Si, Mn_3Si, Mn_5Si, MnSi și $MnSi_2$); cu topituri de hidroxizi alcalini (VSi_2, WSi_2).

10.3.2. METODE DE OBȚINERE

Tehnica de preparare a siliciurilor, în general, este asemănătoare cu a borurilor.

Principalele metode de obținere se pot grupa în următoarele clase:

I. Sinteza directă din elemente;
II. Reducerea oxizilor;
III. Descompunerea unor compuși volatili;
IV. Electroliza în topitură.

I. *Sinteza directă din elemente*: decurge după reacția generală:



$$M + Si \xrightarrow{T} MSi$$

Această metodă a fost descrisă prima dată de A. Moissan care a obținut siliciuri prin topirea metalelor cu siliciu în cuptoare speciale la temperaturi ridicate.

Ulterior, siliciuri ale elementelor din grupa V B precum și cele de crom și molibden s-au obținut prin sinterizarea componentelor în pulbere, în atmosferă de argon sau în vid la temperaturi ceva mai scăzute.

În locul metalelor, se pot folosi hidrurile acestora, obținerea siliciurilor avînd loc după reacția :



$$MH + Si \rightarrow MSi + 1/2H_2$$

II. *Reducerea oxizilor* constă în formarea siliciurilor prin reducerea oxizilor metalici sau a silicaților cu :

— siliciu ;
— carbură de siliciu ;
— carbon în prezența de SiO_2 ;
— metale.

Reducerea are loc la temperaturi înalte și se desfășoară după reacțiile :



$$2CaO + 3Si \rightarrow 2CaSi_2 + SiO_2$$



$$TiO_2 + 2SiO_2 + 6C \rightarrow TiSi_2 + 6CO$$



$$MoO_3 + 2SiO_2 + 7C \rightarrow MoSi_2 + 7CO$$



$$2ZrSiO_4 + 9C \rightarrow ZrSi_2 + ZrC + 8CO$$

Obținerea siliciurilor prin reducerea amestecurilor de oxizi cu metale (Al sau Mg) este mult aplicată în tehnică. În amestec se adaugă sulf pentru a facilita formarea produșilor cu temperaturi de topire scăzute care intră în compoziția zgurei.

III. *Descompunerea unor produși volatili* : prin această metodă se pot obține siliciuri prin încălzirea metalului respectiv sub formă de pulbere, în atmosferă de $SiCl_4$ și hidrogen la o temperatură de 800—1800° C :



$$Mo + 2SiCl_4 + 4H_2 \rightarrow MoSi_2 + 8HCl$$



$$2Co + SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Co_2Si + 4HCl$$

IV. *Electroliza în topitură* : prin electroliza unei topituri care conține un amestec de SiO_2, $CaCO_3$, CaF_2 și La_2O_3 la 1100° C în creuzet de grafit cu anod și catod de aluminiu, s-a obținut siliciura de lantan, $LaSi_2$.

Siliciurile reacționează direct cu borul, carbonul sau azotul formînd sisteme ternare, foarte stabile din punct de vedere termodinamic.

În general, siliciurile metalelor vanadiu, niobiu, tantal, molibden și wolfram sînt utilizate la confecționarea materialelor anticorozive.

Siliciurile metalelor electropozitive, în special cea de calciu, fiind reducători energici se folosesc ca dezoxidanți și desulfuranți în metalurgia fierului și a fontelor și chiar la reducerea unor oxizi metalici.

10.4. AZOTURI METALICE

La temperaturi înalte, azotul oxidează o serie de metale formînd combinații binare numite azoturi sau nitruri.

Această clasă de combinații a fost studiată în ultimul timp pentru proprietățile deosebite pe care le manifestă.

O clasificare generală a azoturilor se poate face în :

I. Azoturi ionice;
II. Azoturi covalente;
III. Azoturi interstiţiale.

I. *Azoturi ionice* formează elementele din grupele I A şi II A cu excepţia beriliului.

Reţeaua acestor azoturi este formată din ionii M^{n+} şi N^{3-}.

Azotura de litiu, Li_3N, formează o reţea hexagonală (fig. 10.10) în care azotul este înconjurat de 8 atomi de litiu, iar litiul de doi atomi de azot.

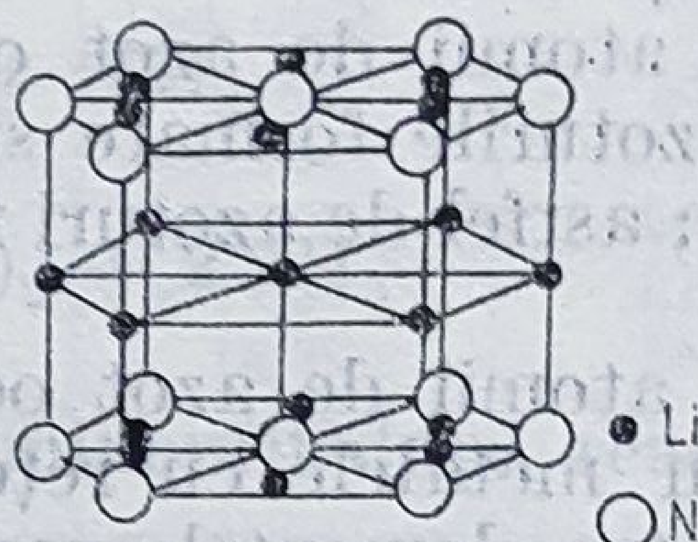


Figura 10.10. — Reţeaua hexagonală a Li_3N.

Azotura de magneziu şi calciu prezintă o reţea cubică cu coordinare 4 : 6.

II. *Azoturi covalente* : formează beriliul, aluminiul, galiul, indiul, plumbul, staniul.

Azotura de beriliu, de forma Be_3N_2, are o structură polimeră cu reţea cubică cu coordinare 4 : 6.

Azoturile de aluminiu, galiu, indiu au tot forme polimere cu reţele tridimensionale şi structură hexagonal compactă de tip würtzită.

III. *Azoturi interstiţiale* formează metalele tranziţionale de tip *d* şi *f* prin inserţia atomilor de azot în reţeaua metalelor respective.

Aceste azoturi au compoziţii nestoichiometrice şi structuri asemănătoare borurilor şi carburilor interstiţiale aşa cum reiese din tabelul 10.9.

Tabelul 10.9. Azoturi metalice

Compus	Forma cristalină	Compus	Forma cristalină
Li_3N	Hexagonală	BiN	Solid
	Cubică	Hg_3N_2	Pulbere
Na_3N	Solid	ScN	Cubică (NaCl)
K_3N	Cristalin	LaN	Cubică (NaCl)
Mg_3N_2	Cubică	TiN	Cubică (NaCl)
Mg_3N_2	Cubică	ZrN	Cubică (NaCl)
Ca_3N_2	Cubică	HfN	Cubică (NaCl)
Sr_3N_2	Cristalin	VN	Cubică (NaCl)
Ba_3N_2	Solid	NbN	Cubică (NaCl)
Cu_3N	Cubică	TaN	Hexagonală
Zn_3N_2	Cubică	CrN	Cubică (NaCl)
Be_3N_2	Cubică	CoN	Cubică (NaCl)
$(AlN)_n$	Haxagonală (würtzită)	WN_2	Cubică
$(GaN)_n$	Hexagonală (würtzită)	Mn_2N	Tetragonală
Tl_3N	Solid	Co_2N	Rombică
$(InN)_n$	Hexagonală (würtzită)		
Ge_3N_2	Cristalin		
Ge_3N_4	Cristalin		

Caracterul legăturii chimice în aceste azoturi este dominant metalic, prezentînd procente variabile de legătură ionică sau covalentă, procente care depind atît de conținutul în azot cît și de factorii structurali.

Atomii de azot avînd raza mică pot pătrunde în golurile rețelelor metalice în cazul în care raportul $r_N/r_M = 0{,}41 - 0{,}5$ g.

Pe baza datelor existente cu privire la tipurile de azoturi formate de metalele tranziționale se pot face următoarele precizări :

— dacă în rețeaua metalică sînt ocupate toate golurile octaedrice, azoturile formate sînt de tipul MN și prezintă o structură de tip NaCl. Astfel de azoturi formează elementele titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, iridiu, tantal și crom ;

— dacă atomii de azot ocupă numai 1/4 din golurile octaedrice disponibile, azoturile formate sînt de tipul M_4N și prezintă o structură tip perowskit ; astfel de azoturi formează elementele mangan, fier, cobalt, nichel ;

— dacă atomii de azot ocupă golurile octaedrice în proporție de 1/3 ... 1/2 în metalele cu rețea hexagonală, azoturile formate sînt de tipul M_3N pentru elementele vanadiu, fier, cobalt, nichel, sau M_2N pentru elementele crom, mangan, fier ori MN pentru elementele taliu și molibden.

Ca și în cazul celorlalte combinații binare prezentate (boruri carburi, siliciuri) și la azoturile metalice se observă că raportul M : N variază continuu între anumite limite care definesc domeniul de omogenitate al sistemului.

Se cunosc de asemeni și azoturi ternare. Cercetările efectuate asupra acestor sisteme ternare au condus la clasificarea acestora în :

— faze metalice ternare ;
— compuși ternari polari.

Fazele metalice ternare pot conține elemente din grupele IV B și V B, deoarece azoturile sînt parțial sau total miscibile.

Astfel, în azotura de tantal, tantalul poate fi parțial înlocuit de un alt element ca mangan, fier, cobalt sau nichel.

Se mai cunosc compuși ternari derivați de la azotura de fier Fe_4N și cea de mangan —Mn_4N — în care fierul poate fi înlocuit de nichel sau platină, respectiv manganul — de crom, nichel, cupru, zinc.

Compușii ternari polari sînt azoturile care conțin pe lîngă metalul tranzițional și azot — un alt metal puternic electropozitiv sau un nemetal puternic electronegativ.

Astfel, prin încălzirea azoturii de litiu, Li_3N, cu pulbere de fier, cobalt, nichel sau cupru în atmosferă de azot, se obțin compuși ternari polari de forma $(LiMn)_3N$, în timp ce în reacția cu aluminiu, galiu, titan, vanadiu sau crom se obțin azoturi ternare de forma $LiMN_2$ sau Li_4VN_3. Este semnalată în literatură și obținerea unor halogenoazoturi ale titanului.

10.4.1. PROPRIETĂȚI

Azoturile ionice sînt substanțe cristaline de culoare cenușiu-închis cu excepția celei de litiu care este de culoare brun-roșcat și de potasiu care este galben-verde.

Azoturile metalelor alcalino-pămîntoase sînt de culoare neagră cu excepția azoturii de magneziu care se prezintă sub forma unor cristale galben verzui strălucitoare și a celei de calciu — de culoare brună.

Din punct de vedere al stabilității, dintre azoturile metalelor alcaline cea mai stabilă este azotura de litiu.

Azotura de litiu se poate descompune după reacțiile:



$$Li_3N \rightarrow 3Li + 1/2\ N_2$$

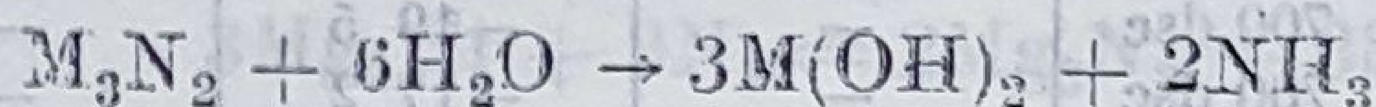


$$Li_3N + 3H_2 \rightarrow 3LiH + NH_3$$

Azoturile ionice reduc oxizii metalici, reacționează cu oxidul și dioxidul de carbon, transformîndu-se la 1000° C în prezență de carbon, în cianamidă și carbura. Hidrolizează ușor cu apa formînd amoniac și hidroxid:



$$M_3N + 3H_2O \rightarrow 3MOH + NH_3$$



$$M_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3M(OH)_2 + 2NH_3$$

Reacționează de asemenea cu acizii minerali după reacția:



$$M_3N_2 + 8HCl \rightarrow 3MCl_2 + 2NH_4Cl$$

Azoturile covalente sînt substanțe cristaline stabile în aer. Polimerul Be_3N_2 se prezintă sub forma unei pulberi cristaline de culoare albă. Azoturile de galiu, indiu și taliu sînt de asemenea solide a căror culoare variază de la alb (AlN) la cenușiu închis (GaN) spre negru (InN, Ta_3N). Sînt greu solubile în apă la rece. La cald reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul și carbonul. Sînt atacate de hidroxizii alcalini și acizii minerali diluați.

Azoturile metalelor tranziționale sînt de asemenea substanțe solide cristalizate a căror culoare variază de la cenușiu (azoturi de niobiu, mangan, reniu, cobalt) la negru (azoturi de crom, fier, cobalt), brun (azoturi de wolfram), roșu (Ta_3N_5), albastru intens (TaN, ScN), galben (ZrN, HfN) pînă la alb (azoturile lantanoidelor). Sînt substanțe opace care prezintă luciu metalic. Toate azoturile metalelor tranziționale sînt bune conducătoare de electricitate și căldură, unele dintre ele prezentînd chiar proprietăți de supraconductori la temperaturi înalte. Aceste proprietăți conductoare sînt superioare metalelor corespunzătoare în stare pură.

În tabelul 10.10 sînt date cîteva constante fizice ale unor azoturi ale metalelor din prima serie de elemente tranziționale.

Punctele de topire ale azoturilor metalelor tranziționale sînt foarte ridicate (2300–3500° C) justificînd utilizarea lor ca materiale refractare. De asemenea, au durități mari (8–10 scara Mohs) cele mai dure fiind azoturile elementelor din grupa IV B, V B.

În general, sînt inerte din punct de vedere chimic la temperaturi obișnuite. La tempraturi înalte, disociază în elemente, reacționează cu vaporii de apă degajînd amoniac și hidrogen



$$TiN + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + NH_3 + 1/2\ H_2$$

Tot la cald sînt atacate de H_2SO_4, apă regală, HF, baze alcaline



$$TiN + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2TiO_3 + NH_3 + 1/2\ H_2$$

și se combină cu clorul, oxigenul, hidrogenul.

Tabelul 10.10. Constante fizice ale azoturilor metalelor tranziționale

Azoturi	Densitate (g/cm³)	Temp. de topire (°C)	Microduritate (kg/mm²)	H^0_{298} (kcal/1N)	Rezistivitate (μohm.cm)	Temp. critică (°K)
TiN	5,21	2950	2450	−79,7	25	4,8
ZrN	6,93	2980	1988	−87,3	21	9,0
HfN	13,84	2700	2000	−88,2	26	—
VN	6,04	2050	—	−51,9	86	8,2
NbN	8,23	2300	—	−56,8	60	15,2
TaN	13,80	3090	3236	−59,0	135	1,8
CrN	6,0	1500 dsc	1093	−29,0	640	1,2
Cr_2N	6,51	1500 dsc	1571	−30,8	79	—
MoN	8,16	700 dsc	—	—	—	12,0
Mo_2N	8,04	700 dsc	—	−19,5	—	5,0
W_2N	12,12	700 dsc	—	−17,2	—	—
ThN	11,55	2630	—	−310	—	—
UN	14,32	2650	455	−68,5	—	—

dsc = descompunere

10.4.2. METODE DE OBȚINERE

Azoturile metalelor se pot obține prin acțiunea azotului sau a altor compuși ce conțin azot în stare gazoasă asupra metalelor, hidrurilor, amalgamelor, oxizilor, carburilor, halogenurilor etc.

De aceea metodele generale de obținere a azoturilor se pot grupa în următoarele clase :

1. Încălzirea metalelor în atmosferă de azot.
2. Reacția dintre diverși compuși metalici și azot.
3. Descompunerea unor combinații derivate de la amoniac.
4. Separarea din fază gazoasă pe filament de wolfram.

1. *Încălzirea metalelor în atmosferă de azot* este o metodă utilizată în special pentru obținerea azoturilor de mare puritate și constă în încălzirea pulberilor metalice în atmosferă de azot conform ecuației :



$$xN + y/2N_2 \rightarrow M_xN_y$$

De menționat că dintre metalele puternic electropozitive numai litiul reacționează direct cu azotul molecular chiar la temperatura camerei, formînd Li_3N ; celelalte metale alcaline sau alcalino-pămîntoase se combină cu azotul la 700° C.

Scandiul, ceriul și lantanul reacționează cantitativ la 900° C cu formare de compuși de forma MN.

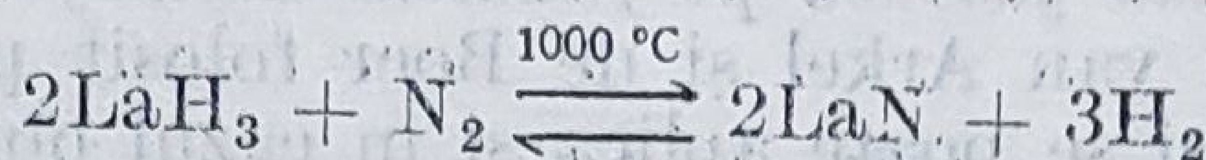
Metalele din grupele IV B, V B, cromul și uraniul se combină cu azotul la 1200−1600° C la o presiune de 1 atmosferă.

Azotura de titan, vanadiu și crom se mai pot obține prin sinterizare la presiuni înalte : 70−150 kg/mm², la temperaturi de 1300−1600° C.

Ca o variantă a acestei metode se poate menționa nitrurarea metalelor în atmosferă de NH_3. Procedeul este avantajos, deoarece în prezența metalelor are loc rapid disocierea amoniacului în N_2 și H_2 iar nitrurarea se produce la temperaturi mai scăzute. Prin această variantă s-au sintetizat azoturile de fier, cobalt și nichel, care au entalpiile de formare foarte mici.

Încălzirea metalelor în atmosferă de amoniac este avantajoasă deoarece la suprafaţa metalului se realizează o presiune destul de mare de azot, viteza de reacţie este mult mai ridicată iar temperatura necesară este mai mică.

2. *Reacţia dintre diverşi compuşi ai metalelor şi azot* este o altă cale de sinteză a azoturilor. Pot fi încălzite în atmosferă de azot molecular carburi, hidruri, siliciuri, amalgame, oxizi etc. Prin acest procedeu s-au sintetizat azotura de beriliu, lantan, magneziu, stronţiu etc.:



$$2LaH_3 + N_2 \xrightleftharpoons{1000\,°C} 2LaN + 3H_2$$



$$3Be_2C + 2N_2 \rightleftharpoons 2Be_3N_2 + 3C$$

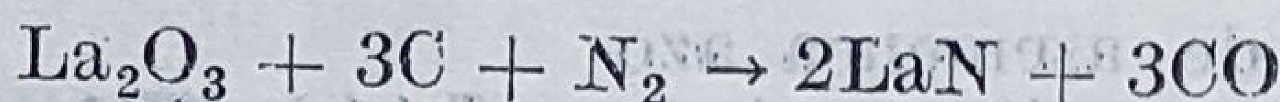


$$3Mg_2Si + 2N_2 \rightleftharpoons 2Mg_3N_2 + 3Si$$



$$3SrHg + N_2 \rightleftharpoons Sr_3N_2 + 3Hg$$

În cazul oxizilor de scandiu, lantan, vanadiu, niobiu, titan, zirconiu reacţia are loc în prezenţă de cărbune:



$$La_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2LaN + 3CO$$

Metoda clasică de preparare a azoturilor din oxizi, în prezenţă de cărbune şi în atmosferă de azot a fost elaborată de E. Friederich şi L. Sittig. Metoda prezintă dezavantajul că se obţin produşi impurificaţi cu carburi.

Reacţia oxizilor în atmosferă de azot poate avea loc şi în prezenţă de aluminiu sau magneziu. Aceasta s-a aplicat în cazul lantanoidelor, uraniului şi stronţiului.

Pentru metalele care se combină greu cu azotul molecular, metoda prezintă varianta încălzirii oxizilor sau halogenurilor în atmosferă de NH_3 gazos:



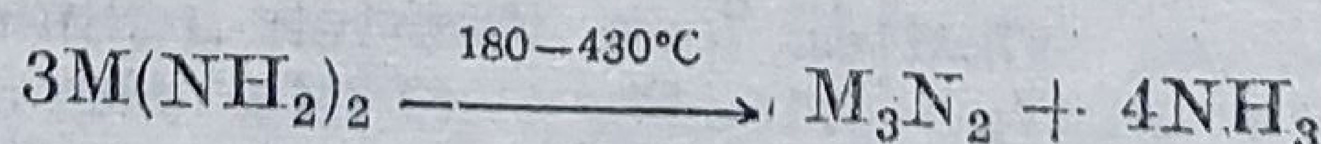
$$WO_3 + 2NH_3 \rightarrow WN_2 + 3H_2O$$



$$CrBr_3 + NH_3 \rightarrow CrN + 3HBr$$

Nitrurarea amalgamelor se bazează pe faptul că la creşterea temperaturii, acestea se descompun, apoi metalul reacţionează cu azotul obţinîndu-se azoturi foarte pure.

3. *Descompunerea unor combinaţii derivate de la amoniac* a fost aplicată cu rezultate bune la obţinerea azoturilor de beriliu, cobalt, nichel, cadmiu şi zinc prin disocierea termică a amidurilor corespunzătoare:



$$3M(NH_2)_2 \xrightarrow{180-430\,°C} M_3N_2 + 4NH_3$$

De asemenea, descompunerea termică a sărurilor de amoniu a halogenocomplecşilor metalelor $(NH_4)_n[MX_m]$ în atmosferă de amoniac s-a utilizat pentru obţinerea azoturilor de aluminiu, crom, fier, niobiu, tantal, uraniu conducînd la azoturi cu un conţinut ridicat în azot.

Azoturile de cobalt, nichel, zinc, cadmiu și mercur s-au obținut cu randamente bune la descompunerea amidurilor respective:



$$3Co(NH_2)_2 \rightarrow Co_3N_2 + 4NH_3$$



$$3Ni(NH_2)_2 \rightarrow Ni_3N_2 + 4NH_3$$

4. *Separarea din faza gazoasă pe filament de wolfram* incandescent se bazează pe procedeul van Arkel și de Boer folosit pentru obținerea metalelor în stare pură și se poate aplica și în cazul obținerii azoturilor (v. și 2.2).

Astfel, azotura de titan s-a obținut prin descompunerea tetraclorurii de titan în atmosferă de azot și hidrogen pe filament incandescent de wolfram la 1100–1700° C:



$$TiCl_4(g) + 2H_2(g) + 1/2N_2(g) \rightarrow TiN(s) + 4HCl(g)$$

Metoda permite obținerea azoturilor sub formă compactă și se poate aplica în condițiile de mai jos și pentru obținerea azoturilor de zirconiu, hafniu, vanadiu (tab. 10.11).

S-au preparat de asemenea azoturile de bor, aluminiu, galiu sau indiu la temperaturi cuprinse între 600–1000° C prin descompunerea amoniacaților, și clorurilor elementelor respective.

Această metodă de preparare a azoturilor își găsește largi utilizări la acoperirea materialelor de oțel sau corindon cu un strat fin de azotură.

Tabelul 10.11. Condiții de separare ale azoturilor

Azoturi	Temperatura de separare, °C	Materia primă
TiN	1100–1700	$TiCl_4$
ZrN	1100–2700	$ZrCl_4$
HfN	1100–2700	$HfCl_4$
VN	1400–1600	VCl_4

Azoturile sînt combinații cu multiple întrebuințări. Astfel, azoturile alcaline și alcalino-pămîntoase se întrebuințează la obținerea unor metale de înaltă puritate. Degajînd în reacție cu apa amoniac se utilizează ca fungicide sau fertilizante. Azoturile interstițiale datorită punctelor de topire ridicate se folosesc ca materiale refractare sau abrazive.

CAPITOLUL 11

SĂRURI ALE OXOACIZILOR

11.1. GENERALITĂȚI

Elementele cu caracter metalic în stările lor de oxidare inferioare (unu, doi, trei și în unele cazuri chiar patru) formează combinații cu majoritatea oxoacizilor. Dintre acestea, cele mai numeroase și în același timp cele mai importante, datorită implicațiilor lor practice, sînt carbonații, azotații și sulfații, ca și sărurile acizilor carboxilici. Datorită acestui fapt, în cele ce urmează se va face o caracterizare succintă sub aspectele ei cele mai reprezentative a acestor clase de combinații.

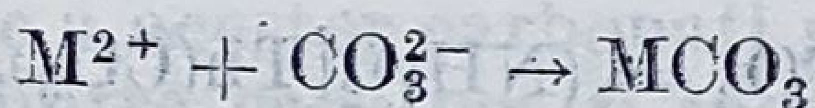
11.2. CARBONAȚI

Se cunosc două clase mari de carbonați și anume carbonați neutri, care conțin anionul CO_3^{2-} și hidrogenocarbonați (carbonați acizi) în compoziția cărora se găsește anionul HCO_3^-. În afară de aceste două tipuri principale de carbonați se mai cunosc o serie de carbonați bazici și complecși. Numărul carbonaților neutri este mult mai mare decît al hidrogenocarbonaților.

Cu foarte puține excepții (cupru, mercur etc.) se cunosc carbonați neutri de la toate metalele mono-, respectiv divalente. Dintre metalele trivalente numai cele mai electropozitive și anume elementele din grupa III B și lantanoidele, formează relativ ușor carbonați neutri.

Hidrogenocarbonații se cunosc de la metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și unele metale tranziționale divalente.

Metode generale de obținere. Cea mai simplă metodă generală de obținere a carbonaților greu solubili constă în tratarea soluției conținînd ionii metalului respectiv cu soluția carbonatului unui metal alcalin. Reacția de bază poate fi reprezentată prin ecuația:



$$M^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MCO_3$$

Pe această cale pot fi obținuți fără precauții speciale carbonații metalelor de bazicitate medie (de exemplu Li, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Ag). Metalele mai puțin bazice (de exemplu Be, Mg, Ni, Co, Zn, Cd, etc.) conduc în aceste condiții, datorită unei hidrolize parțiale, la carbonați bazici de forma generală $xMCO_3 \cdot yM(OH)_2 \cdot nH_2O$, a căror compoziție variază în limite relativ mari funcție de condițiile de obținere. Astfel, de exemplu, din soluția conținînd ioni Mg^{2+} se separă un carbonat bazic cu compoziție aproximativă $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$ sau $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$, în timp ce în soluția conținînd ioni Cu^{2+} se pot separa carbonați bazici de forma $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ respectiv $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

O variantă a acestei metode, pe baza căreia se pot obține carbonații neutri pentru această ultimă categorie de metale, constă în tratarea soluției conținînd ionii metalului respectiv cu soluția unui carbonat acid de metal alcalin saturată cu dioxid de carbon.

O altă metodă constă în barbotarea unui curent de dioxid de carbon prin soluția sau suspensia apoasă a hidroxidului metalului respectiv :



$$M(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MCO_3 + H_2O$$

Pe această cale se pot obține carbonații metalelor alcalino-pămîntoase, ai elementelor din grupa *3d* ca și carbonatul de taliu (I).

Carbonații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase pot fi obținuți de asemenea prin descompunerea hidrogenocarbonaților respectivi :



$$M(HCO_3)_2 \rightarrow MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Dintre elementele trivalente numai lantanoidele formează carbonați neutri suficient de stabili față de hidroliză încît aceștia pot fi obținuți în soluție apoasă. Astfel, prin adăugarea unui mic exces de carbonat de amoniu sau de sodiu la soluția diluată a sării unui lantanoid se obține carbonatul neutru alături de carbonați bazici cu compoziții variabile.

În stare pură carbonații neutri ai acestor elemente se pot obține prin hidroliza tricloracetaților :



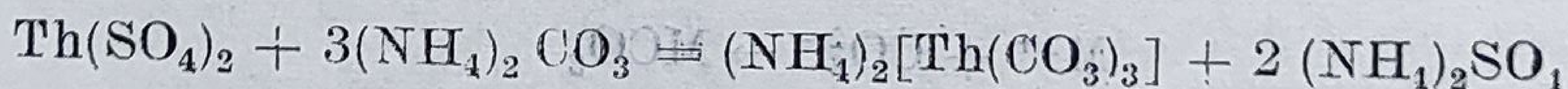
$$2Nd(C_2Cl_3O_2)_3 + 3H_2O \rightarrow Nd_2(CO_3)_3 + 3CO_2 + 6CHCl_3$$

Carbonații unor metale trivalente, cum sînt Al, Ga, In, Tl, Cr, Fe, precum și a unor metale tetravalente ca Ti, Zr, Hf, Th, nu se pot obține în soluție apoasă, prin acțiunea carbonaților alcalini asupra soluțiilor conținînd combinații ale elementelor respective. Datorită hidrolizei foarte puternice în aceste condiții rezultă hidroxizii corespunzători, de exemplu :



$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl$$

Dacă pentru metalele de tipul celor menționate mai sus nu pot fi obținuți carbonații în soluție apoasă, în prezența unui exces de carbonat alcalin pentru unele din aceste metale se pot obține carbonatocomplecși solubili. De exemplu :



$$Th(SO_4)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[Th(CO_3)_3] + 2(NH_4)_2SO_4$$

Pentru obținerea carbonaților solubili, dintre care cel mai important datorită multiplelor lui aplicații este carbonatul de sodiu, au fost elaborate metode speciale care au devenit procedee industriale.

Structură cristalină. Prototipurile structurale cele mai frecvent întîlnite la carbonații metalici sînt acelea realizate de cele două modificații ale carbonului de calciu, anume aragonita și calcita.

În rețeaua cristalină a calcitei (fig. 11.1) împachetarea ionilor Ca^{2+} respectiv CO_3^{2-} este aproape aceeași ca aceea a ionilor Na^+ respectiv Cl^- în rețeaua clorurii de sodiu. Datorită însă faptului că, spre deosebire de

ionii Cl^-, ionii carbonat cu structură plană nu prezintă simetrie sferică, are loc o distorsiune de la structura cubică, cu formarea unei structuri romboedrice de simetrie mai joasă.

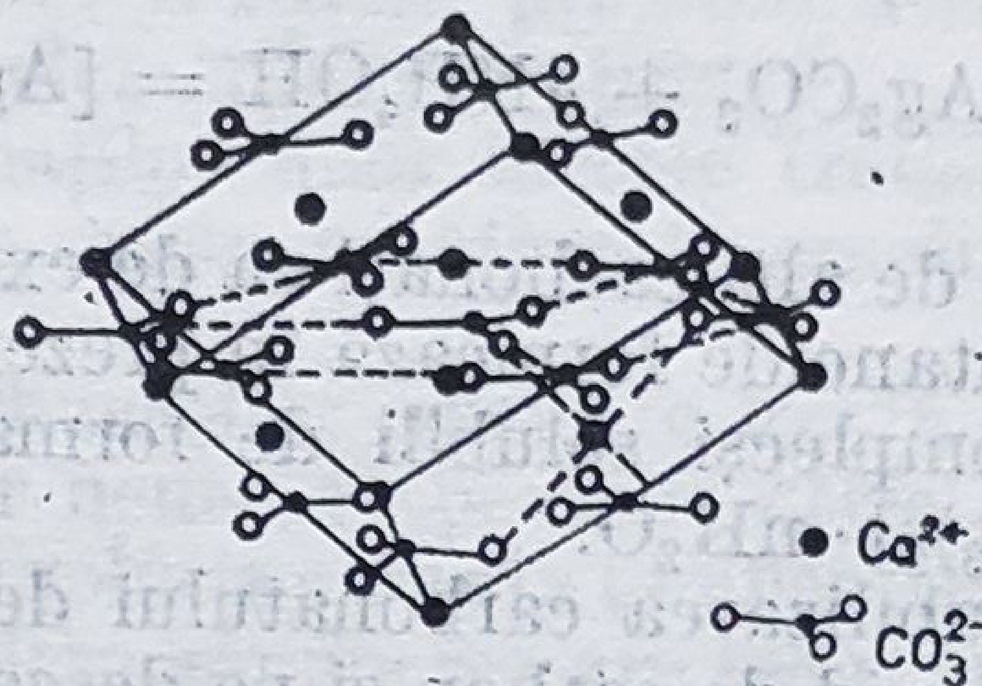


Figura 11.1.

Structura cristalină a calcitei

Cea de a doua modificație a carbonatului de calciu, aragonita, se caracterizează printr-o rețea stratificată în care ionii Ca^{2+} respectiv CO_3^{2-} sînt dispuși într-o rețea rombică pseudohexagonală. În ambele structuri — calcită și aragonită — fiecare ion CO_3^{2-} este înconjurat de șase ioni Ca^{2+}.

Aragonita nu este stabilă la temperatura obișnuită, datorită însă vitezei foarte mici de conversie aceasta apare ca mineral.

Preferința compușilor de stoichiometrie ABO_3 pentru una din cele două tipuri de structuri este determinată de dimensiunile ionului A, și anume pentru compușii în care A este puțin voluminos, substanța adoptă o structură de tip calcită, în timp ce pentru un ion A relativ voluminos este preferată o structură de tip aragonită.

O rețea de tip calcită se întîlnește la următoarea serie de carbonați $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, în timp ce carbonații $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$, $NiCO_3$ adoptă o structură de tip aragonită. Carbonații metalelor alcaline prezintă o rețea monoclinică.

Solubilitate. Carbonații metalelor alcaline (cu excepția carbonatului de litiu) ca și carbonații de taliu (I) și beriliu sînt ușor solubili în apă cu reacție alcalină datorită hidrolizei :



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$$

Carbonații celorlalte metale alcalino-pămîntoase ca și carbonații metalelor tranziționale sînt relativ greu solubili în apă.

Aducerea în soluție a acestor carbonați greu solubili se poate realiza în mai multe moduri dintre care pot fi menționate :

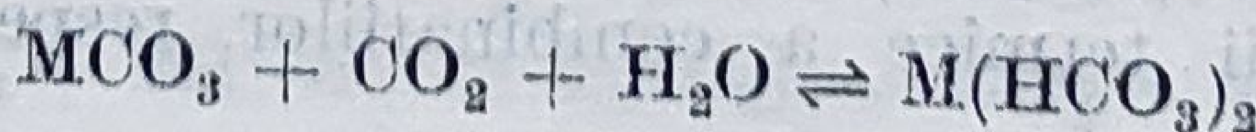
— tratarea carbonaților cu acizi minerali :



$$MCO_3 + 2HCl = MCl_2 + CO_2 + H_2O$$

condiții în care dioxidul de carbon se elimină și în consecință specia ionică CO_3^{2-} nu se mai regăsește printre componentele soluției ;

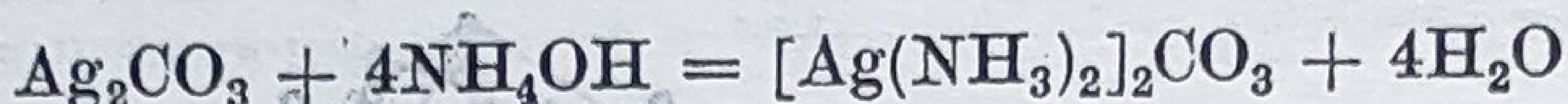
— tratarea unor carbonați greu solubili cu apă saturată cu dioxid de carbon :



$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons M(HCO_3)_2$$

— formarea de combinații complexe, fie în prezența unui agent complexant, fie în prezența unui exces de ion carbonat, care funcționează drept ligand.

Astfel, de exemplu, carbonatul de argint este solubilizat de o soluție de hidroxid de amoniu:



$$Ag_2CO_3 + 4NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2CO_3 + 4H_2O$$

O serie de alți carbonați ca de exemplu carbonații de scandiu, ytriu, lantan și lantanoide formează în prezența unui exces de carbonat alcalin, carbonato-complecși solubili de forma
$M^{I}\ [M^{III}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$.

Pe solubilizarea carbonatului de calciu natural de apele de ploaie conținînd dioxid de carbon și pe descompunerea ulterioară a carbonaților acizi astfel formați, cu depunere de carbonat greu solubil conform reacției:



$$M(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

se explică fenomenele naturale ca formarea peșterilor, a stalactitelor și stalagmitelor.

Stabilitate termică. O proprietate deosebit de importantă a carbonaților, pe care se bazează posibilitatea de folosire a acestora ca materie primă la obținerea oxizilor metalici, este stabilitatea lor termică.

Cu excepția carbonaților de sodiu, potasiu, rubidiu și cesiu, care se topesc la temperaturi cuprinse între 837 și 894° C, carbonații celorlalte elemente se descompun termic înainte de atingerea temperaturii de topire. Temperaturile la care are loc acest proces de descompunere variază în limite relativ mari funcție de natura ionului metalic, după cum indică și datele referitoare la temperaturile normale de disociere ale unor carbonați (temperaturi la care presiunea dioxidului de carbon atinge o atmosferă)

	Li_2CO_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$PbCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$	Ag_2CO_3
t, °C	1270	350	870	1130	1300	347	327	405	275

După cum se poate observa din datele de mai sus, carbonații metalelor alcalino-pămîntoase se caracterizează prin temperaturi de disociere foarte ridicate. Pentru obținerea oxizilor acestor elemente prin descompunerea termică a carbonaților se folosește un amestec de carbonat și cărbune, al cărui rol este de a reacționa cu dioxidul de carbon rezultat:



$$BaCO_3 + C \rightarrow BaO + 2CO$$

În aceste condiții descompunerea termică a carbonatului are loc la o temperatură mai coborîtă decît temperatura la care tensiunea dioxidului de carbon devine egală cu o atmosferă.

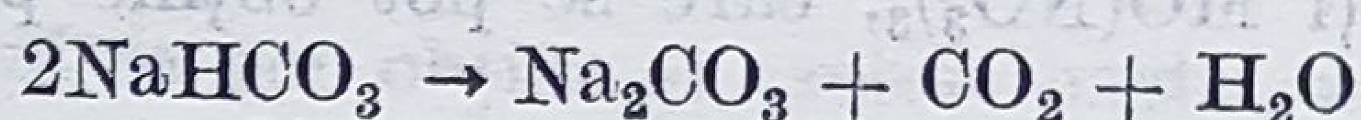
Carbonații metalelor tranziționale se caracterizează printr-o stabilitate termică mult mai redusă care poate fi corelată direct cu acțiunea lor polarizantă.

Stabilitatea termică a carbonaților pe care îi formează metalele de tip *s* (alcaline și alcalino-pămîntoase) crește în general cu raza ionică, în același sens crește bazicitatea hidroxizilor și scade acțiunea polarizantă a speciilor M^+ respectiv M^{2+}, ambii factori de natură să contribuie la creșterea stabilității termice a combinațiilor respective.

Cu toate acestea, pentru carbonaţii metalelor alcaline se constată o variaţie mai puţin regulată a stabilităţii termice, şi anume aceasta creşte de la carbonatul de litiu la cel de potasiu, după care descreşte la carbonatul de cesiu. Abaterea observată la carbonaţii de cesiu şi rubidiu de la variaţia normală a stabilităţii termice ar putea fi foarte probabil atribuită deformabilităţii proprii a ionilor M^+ ai elementelor respective.

Stabilitatea termică a carbonaţilor unor metale tranziţionale este aşa de scăzută încît aceştia nu pot exista ca atare în condiţii obişnuite (de exemplu $CuCO_3$, $HgCO_3$).

Descompunerea termică a carbonaţilor acizi are loc la temperaturi mult mai joase decît a carbonaţilor neutri respectivi. Astfel, carbonatul acid de sodiu se descompune încet în soluţie chiar la temperatura camerei; la temperaturi superioare lui 65° C descompunerea are loc repede conform ecuaţiei :



$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Marea majoritate a carbonaţilor sînt incolori ca şi ionii CO_3^{2-} respectiv HCO_3^-. Carbonaţii unor metale tranziţionale însă sînt caracteristic coloraţi, de exemplu $CoCO_3$, roşu; $NiCO_3$, verde; $Pr_2(CO_3)_3$, verde etc.

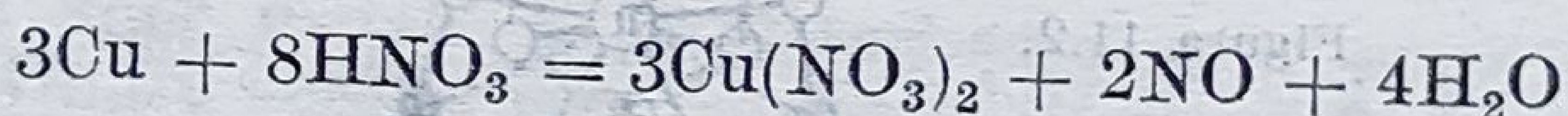
Pentru un număr relativ mare de elemente carbonaţii reprezintă forme de existenţă a acestora în natură. În acest sens pot fi menţionaţi : $CaCO_3$, calcita, aragonita ca şi alte varietăţi, $MgCO_3$ magnezita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ dolomita, $FeCO_3$ sideroza, $BaCO_3$ witerita, $SrCO_3$ stronţianita, $MnCO_3$ rodocrozita, $ZnCO_3$ smithsonita, ca şi o serie de carbonaţi bazici cum sînt $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ malachitul respectiv $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ azuritul.

11.3. AZOTAŢI

În această categorie sînt cuprinşi azotaţii simpli, de forma generală $M(NO_3)_n$ ca şi o serie de azotaţi dubli şi complecşi.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante aspecte ale chimiei acestei clase de combinaţii.

Metode de obţinere. Cea mai simplă metodă de obţinere a azotaţilor constă în acţiunea acidului azotic asupra metalelor. În cazul metalelor cu potenţiale de oxidare pozitive relativ mari, reacţia are loc cu dezvoltare de hidrogen, în timp ce în cazul metalelor caracterizate prin potenţiale de oxidare negative (de exemplu Cu, Ag, Hg etc.), reacţia are loc conform ecuaţiilor :

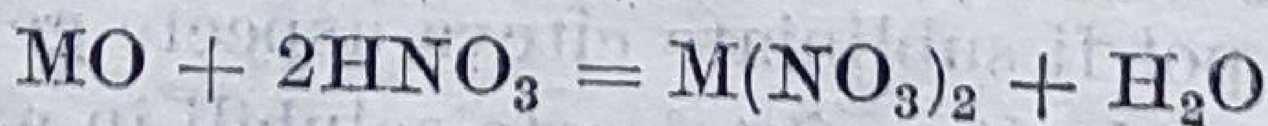


$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

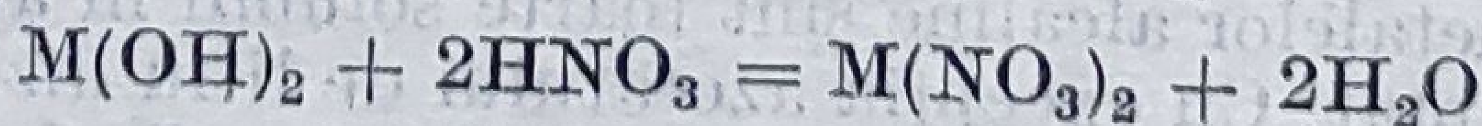


$$3Ag + 4NHO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Azotaţii majorităţii metalelor se pot obţine prin acţiunea acidului azotic asupra oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor respectivi :



$$MO + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + H_2O$$



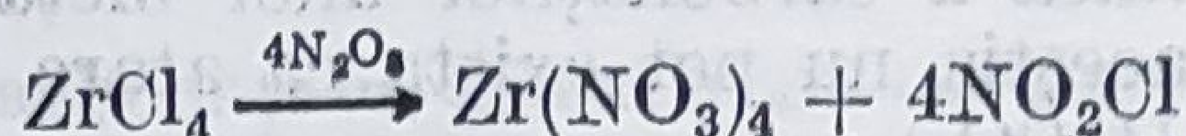
$$M(OH)_2 + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2H_2O$$



$$MCO_3 + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Pe această cale se pot obține azotații de beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu ca și azotații unor metale tranziționale (de exemplu Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Cr, lantanoide etc.).

Obținerea azotaților simpli ai unor metale tetravalente impune folosirea unor reacții în medii neapoase. Astfel, de exemplu, azotatul de zirconiu, $Zr(NO_3)_4$, se poate obține prin acțiunea oxidului N_2O_5 asupra tetraclorurii de zirconiu anhidre :



$$ZrCl_4 \xrightarrow{4N_2O_5} Zr(NO_3)_4 + 4NO_2Cl$$

În același mod se obține și azotatul de titan.

Pentru elementele care funcționează în stări de oxidare superioare (în general mai mari decît patru) nu se cunosc azotați simpli. Astfel, de exemplu, în stare de oxidare cinci, elemente ca vanadiu, niobiu, tantal formează oxoazotați $MO(NO_3)_3$, care se pot obține printr-o reacție de forma :



$$V_2O_5 + 3N_2O_5 \rightarrow 2VO(NO_3)_3$$

Proprietăți. Azotații metalici adoptă o varietate relativ mare de structuri cristaline. Fără să se trateze în detaliu structura cristalină a azotaților în cele ce urmează vor fi menționate cîteva aspecte cu caracter general în acest sens.

Azotații metalelor alcaline ușoare ($LiNO_3$ și $NaNO_3$) prezintă o rețea cristalină de tipul calcitei ; azotații metalelor alcalino-pămîntoase ($Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ respectiv $Ba(NO_3)_2$) adoptă o rețea cristalină analogă din anumite puncte de vedere cu rețeaua de tip fluorină, în sensul că ionii metalici realizează un aranjament de cub cu fețe centrate, ionii NO_3^- fiind dispuși pe una din diagonalele spațiale a celor opt cuburi în care se poate desface celula elementară.

Analiza structurală cu raze X efectuată asupra azotaților unor metale în stări de oxidare superioare, de exemplu $UO_2(NO_3)_2$, $Ti(NO_3)_4$ etc., au pus în evidență existența grupărilor azotat bidentate.

Astfel, structura azotatului de titan (fig. 11.2) poate fi descrisă în termenii unei octacoordinări a ionului metalic. Fiecare grupare NO_3^- este legată de ionul metalic prin intermediul a doi atomi de oxigen, funcționînd ca sistem bidentat. Cele patru grupări azotat sînt astfel dispuse încît atomii de azot formează un tetraedru ușor distorsionat.

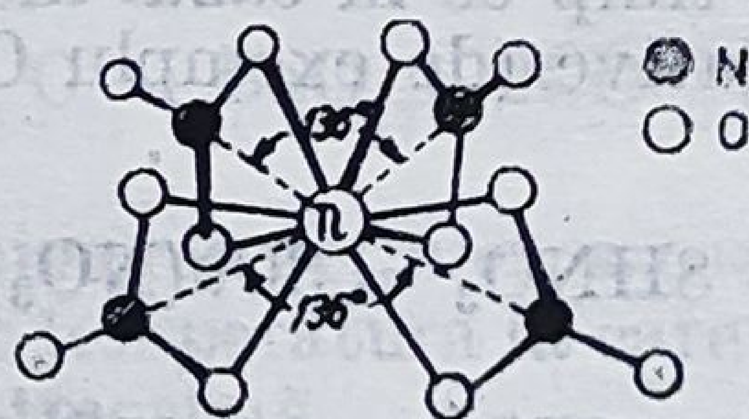


Figura 11.2.

Unii azotați metalici prezintă proprietatea de a exista în mai multe modificații cristaline. Dintre aceștia pot fi menționați azotații de potasiu, rubidiu, cesiu, argint, taliu etc.

Marea majoritate a azotaților metalici sînt solubili în apă. Referitor la această proprietate pot fi subliniate cîteva aspecte generale.

Azotații metalelor alcaline sînt foarte solubili în apă, după cum era de altfel de așteptat. Cu excepția azotatului de litiu dizolvarea azotaților metalelor alcaline este însoțită de o puternică coborîre a temperaturii.

Datorită căldurii de hidratare mari a ionului Li^+ azotatul de litiu se caracterizează printr-o căldură de dizolvare negativă. Solubilitatea azotaţilor metalelor alcaline creşte foarte mult cu temperatura.

Azotaţii metalelor alcalino-pămîntoase sînt, de asemenea, foarte uşor solubili în apă, cu excepţia azotaţilor de bariu şi de radiu, care prezintă o solubilitate mult mai redusă.

Datorită hidrolizei, azotaţii unor metale pot fi menţinuţi în soluţie apoasă numai în prezenţa unei cantităţi suficiente de acid azotic (de exemplu $Hg(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Au(NO_3)_3$ etc.).

Azotaţii metalelor din grupele III A — VI A ca şi azotaţii metalelor tranziţionale hidrolizează în soluţii apoase, de exemplu:



$$Al(NO_3)_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HNO_3$$

Prin hidroliză se pot obţine şi azotaţi bazici, în general greu solubili, de exemplu:



$$Au(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons AuONO_3 + 2HNO_3$$



$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons Bi(NO_3)_2OH + HNO_3$$

Marea majoritate a azotaţilor metalici se separă din soluţie apoasă sub formă de cristalohidraţi. Excepţia de la această comportare se observă la azotaţii metalelor alcaline, dintre care numai azotatul de litiu formează cristalohidraţi şi anume $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$, respectiv $LiNO_3 \cdot 1/2\,H_2O$.

Din examinarea comportării azotaţilor metalici în acest sens se desprind cîteva tendinţe generale care sînt menţionate în continuare.

Un număr mare de azotaţi se caracterizează prin proprietatea de a legă în cristalohidraţii lor patru, şase respectiv nouă molecule de apă. Din prima categorie de cristalohidraţi pot fi menţionaţi $M(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (M = Be, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cd); din cea de a doua $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd), iar din ultima categorie $M(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (M = Fe, Al, Cr, lantanoide).

Sînt relativ frecvente cazurile în care azotatul unui metal dat formează mai mulţi cristalohidraţi. Dintre aceştia pot fi menţionaţi: $Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O (n = 9, 6, 2)$, $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $(n = 4, 3, 2)$, $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $(n = 9, 6, 4, 2, 1)$, cel mai important fiind hexahidratul, $Th(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ $(n = 5, 4, 2)$, $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O (n = 9, 6)$, $Co(NO_3)_2 \cdot nH_2O(n = 6, 4, 3, 2)$, $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O(n = 6, 4, 3, 2, 1)$.

Azotaţii unor metale se caracterizează prin proprietatea de a fi higroscopici. Dintre aceştia pot fi menţionaţi azotaţii de sodiu şi amoniu (deşi aceştia nu formează cristalohidraţi) ca şi azotaţii de calciu, fier, cadmiu, aur (III), zirconiu etc., care sînt foarte higroscopici.

Cristalohidraţii azotaţilor unor elemente ca litiu, beriliu, magneziu, aluminiu, indiu, taliu, ytriu, scandiu, nichel etc., sînt delicvescenţi.

Unii dintre cristalohidraţii menţionaţi mai sus pot conduce prin simplă deshidratare la azoţii neutri respectivi (de exemplu $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ etc.). În alte cazuri însă deshidratarea cristalohidraţilor (conţinînd metale tri- şi chiar divalente, ai căror oxizi au caracter slab bazic) conduce la azotaţi bazici. Datorită acestui fapt azotaţii în stare anhidră ai unor astfel de elemente se obţin

prin acțiunea dioxidului de azot lichid asupra oxizilor. Pe baza unei reacții asemănătoare se pot obține azotații în stare anhidră și ai altor elemente. De exemplu, prin acțiunea N_2O_5 asupra oxidului de zinc într-o instalație închisă se poate obține azotatul de zinc anhidru.

Stabilitatea termică a azotaților variază în limite relativ mari, de la azotații metalelor active, care se topesc fără descompunere la azotații metalelor „nobile", care se descompun prin încălzire pînă la metal.

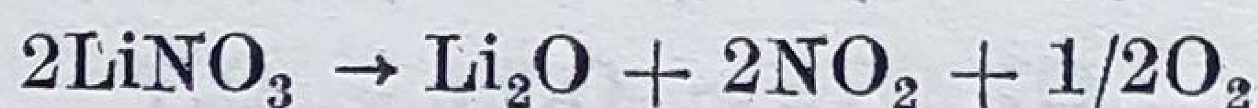
Astfel, cu excepția azotatului de litiu, azotații metalelor alcaline se descompun prin încălzire deasupra punctului de topire conform reacției:



$$MNO_3 = MNO_2 + 1/2O_2$$

care poate constitui o metodă de obținere a azotiților.

Azotații de litiu și taliu se descompun termic cu formarea oxizilor respectivi:

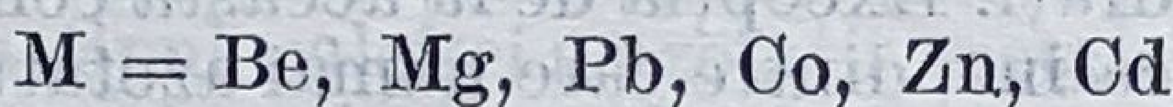


$$2LiNO_3 \rightarrow Li_2O + 2NO_2 + 1/2O_2$$

Azotații metalelor mai puțin active se descompun după o schemă asemănătoare, dar la temperaturi mai reduse. De exemplu:



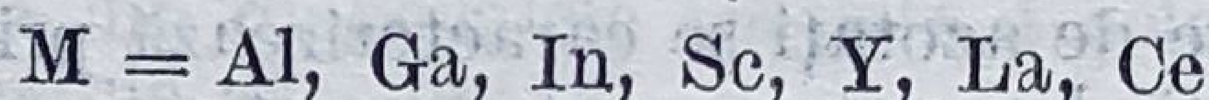
$$M(NO_3)_2 = MO + 2NO_2 + 1/2O_2$$



$$M = Be, Mg, Pb, Co, Zn, Cd$$



$$2\,M(NO_3)_3 = M_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2$$



$$M = Al, Ga, In, Sc, Y, La, Ce$$

Azotații metalelor „nobile" se descompun prin încălzire pînă la metal:



$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + 1/2\,O_2$$



$$Au(NO_3)_3 \rightarrow Au + 3\,NO_2 + 3/2O_2$$

Pe proprietatea azotaților metalici de a pune în libertate oxigen la încălzire se bazează folosirea acestora ca oxidanți.

Azotații unor metale prezintă proprietatea de a forma azotați dubli.

În acest sens poate fi menționat faptul că pentru azotații metalelor din grupa II A tendința de a forma săruri duble cu azotații metalelor alcaline este puțin accentuată. Azotați dubli de forma generală $K_2M(NO_3)_4$ au fost obținuți numai de la azotații de magneziu și bariu.

Azotații lantanoidelor formează cu azotații metalelor alcaline săruri de forma $Ln(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 6\,H_2O$; cu azotații metalelor divalente se obțin azotați dubli cu un conținut mult mai mare în apă de forma $2\,Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.

Acești azotați dubli în care ionul divalent poate fi Mg, Zn, Mn, Ni, Cu, Fe, Co pot fi formulați ca și combinații complexe de forma $M_3[Ln(NO_3)_6]_2 \cdot 24\,H_2O$. Azotații dubli de tipul celor menționați mai sus servesc la separarea pămînturilor rare între ele.

Alte serii de azotați dubli sînt aceia de forma $Mn(NO_3)_2 \cdot M(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ respectiv $3Mn(NO_3)_2 \cdot 2M(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (M^{IV} = Ce, Th; M^{III} = Bi, La, Ln).

S-au obținut, de asemenea, produși de adiție ai acidului azotic la azotați metalici, care pot fi considerați ca acizi ai sărurilor duble de exemplu $Au(NO_3)_3 \cdot HNO_3$ respectiv $H[Au(NO_3)_4]$.

Din categoria azotaților complecși pot fi menționate combinațiile $M_2[Th(NO_3)_6]$ și $M[Th(NO_3)_5]$.

Dintre azotații care apar în natură pot fi menționați azotații de sodiu, potasiu și calciu, care provin din putrezirea unor materii organice sub acțiunea anumitor bacterii.

Un număr relativ mare de azotați sînt aplicați în cele mai variate domenii. Dintre acestea pot fi menționate: îngrășăminte agricole (azotații de potasiu, calciu, amoniu), substanțe explozive (azotatul de potasiu), industria alimentară (azotatul de potasiu), industria ceramică și a porțelanului pentru glazuri colorate (azotatul de cobalt), mordanți în industria coloranților (azotatul de crom), focuri de artificii (azotatul de bariu).

Azotații unor metale reprezintă materia primă pentru obținerea altor compuși ai acestora (de exemplu $Hg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ etc.).

11.4. SULFAȚI

Sulfații metalici pot fi grupați în două categorii mari și anume sulfați neutri și hidrogenosulfați sau sulfați acizi.

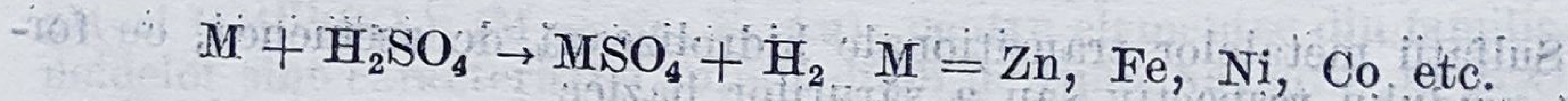
Numărul sulfaților neutri este mult mai mare decît al sulfaților acizi. Se cunosc sulfați de la un număr foarte mare de metale, practic de la toate metalele pentru care este caracteristică starea de oxidare unu, doi, trei și chiar de la un număr relativ mare de metale tetravalente (de exemplu: Ge, Sn, Pb, Th, U etc.). Numărul sulfaților acizi este mult mai redus; astfel de săruri se cunosc numai de la metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, argint și taliu.

Metode generale de obținere. Dintre metodele generale de obținere a sulfaților pot fi menționate:

— acțiunea acidului sulfuric asupra metalelor;

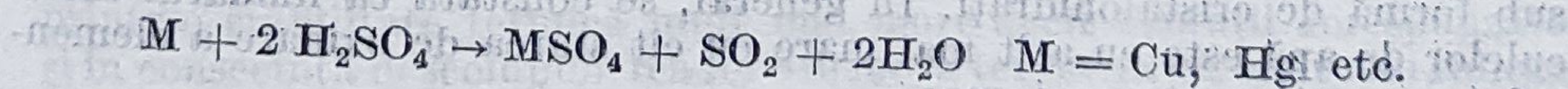
— acțiunea acidului sulfuric asupra oxizilor, hidroxizilor, carbonaților metalici și în general a sărurilor conținînd anionul unui acid volatil.

După prima variantă pot fi obținuți sulfații metalelor situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, conform reacției:



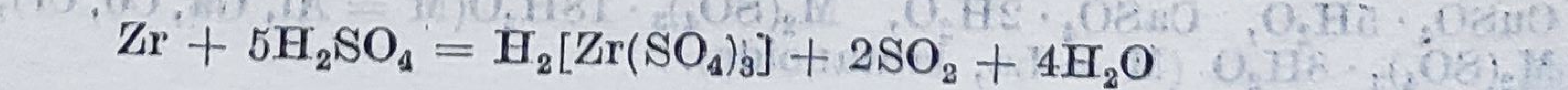
$$M + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2 \quad M = Zn, Fe, Ni, Co \text{ etc.}$$

Metalele situate după hidrogen în această serie pot fi trecute în sulfați sub acțiunea acidului sulfuric concentrat conform reacției:



$$M + 2\,H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad M = Cu, Hg \text{ etc.}$$

Metalele pentru care starea de oxidare caracteristică este superioară lui trei reacționează cu acidul sulfuric concentrat cu formarea anionilor complecși, de exemplu:

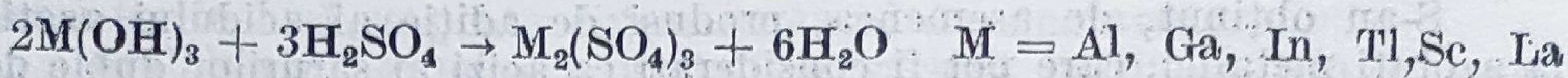


$$Zr + 5H_2SO_4 = H_2[Zr(SO_4)_3] + 2SO_2 + 4H_2O$$

Cea de a doua variantă poate fi ilustrată prin reacţiile:



$$MCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + CO_2 + H_2O \quad M = Be,\ Pb \text{ etc.}$$



$$2M(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow M_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad M = Al,\ Ga,\ In,\ Tl, Sc,\ La$$



$$2MCl + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + 2HCl$$



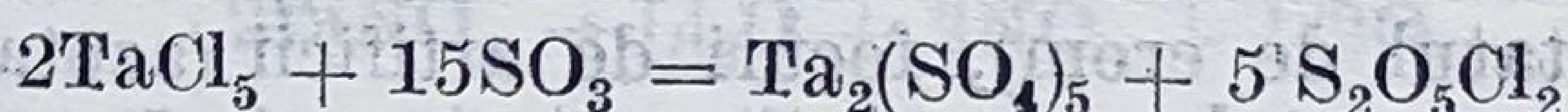
$$2MNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + 2HNO_3$$

Datorită hidrolizei puternice, sulfaţii metalelor tetravalente se obţin în soluţii neapoase. Astfel, sulfatul titanului tetravalent se obţine prin acţiunea trioxidului de sulf asupra tetraclorurii de titan în clorură de sulfuril:



$$TiCl_4 + 4SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2SO_2Cl_2$$

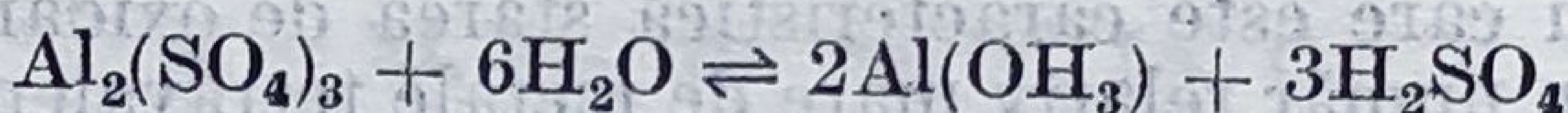
În acelaşi mod se obţine şi sulfatul de tantal:



$$2TaCl_5 + 15SO_3 = Ta_2(SO_4)_5 + 5\,S_2O_5Cl_2$$

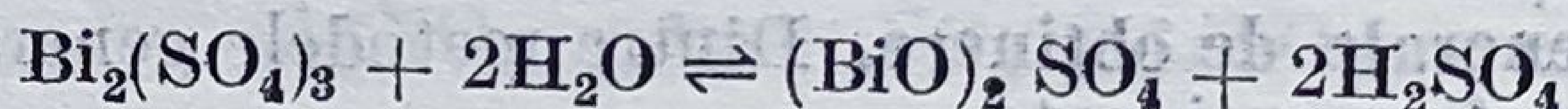
Solubilitate. Majoritatea sulfaţilor metalici sînt uşor solubili în apă. Dintre sulfaţi greu solubili pot fi menţionaţi sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase (sulfaţii de beriliu şi magneziu sînt uşor solubili în apă, primul cu uşoară hidroliză; solubilitatea sulfaţilor celorlalte elemente descreşte în ordinea: $CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$), precum şi sulfaţii de plumb, argint, mercur (I), titan (III), mangan (III), uraniu (IV).

Sulfaţii elementelor din grupele III A şi IV A ca şi sulfatul de beriliu hidrolizează în soluţie apoasă din care cauză aceasta capătă caracter acid, de exemplu:



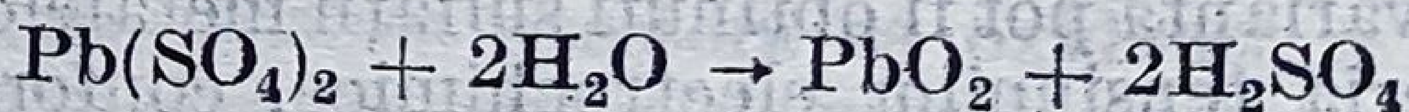
$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH_3) + 3H_2SO_4$$

Hidroliza sulfatului de bismut conduce la sulfat bazic:



$$Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons (BiO)_2\,SO_4 + 2H_2SO_4$$

Sulfaţii metalelor tetravalente de forma generală $M(SO_4)_2$ ($M = Ge, Sn, Pb$) hidrolizează foarte uşor conducînd la dioxizi:



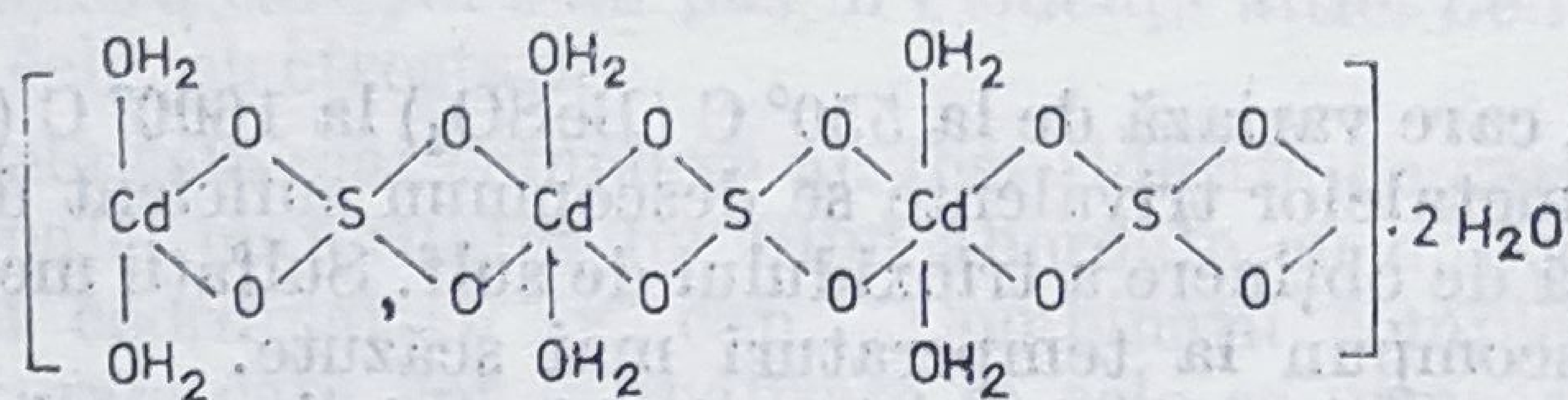
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Sulfaţii metalelor tranziţionale hidrolizează, de asemenea, cu formarea oxidului respectiv sau a sărurilor bazice.

Marea majoritate a sulfaţilor metalici se separă din soluţie apoasă sub formă de cristalohidraţi. În general, se constată că numărul moleculelor de apă este cu atît mai mare cu cît starea de oxidare a elementului respectiv este mai mare.

Dintre cristalohidraţii pe care sulfaţii îi formează merită să fie menţionaţi în primul rînd aceia de forma $MSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, V$) izomorfi, care alcătuiesc seria sulfaţilor magnezieni; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $M_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$($M = Al, Ga, Co, Cr$), $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($M = La$, lantanoide).

Cristalohidratul sulfatului de cadmiu se caracterizează printr-o stoichiometrie şi structură deosebite, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, în care anionii sulfat funcţionează ca punte:



Sulfaţi dubli. În prezenţa sulfatului unui metal alcalin, sulfaţii unor metale di- respectiv tetravalente, devin mult mai stabili în soluţie apoasă şi se separă de obicei sub forma unor sulfaţi dubli sau complecşi.

Dintre sulfaţii dubli merită să fie menţionaţi aceia de tipul alaunilor şi schöniţilor.

Sulfaţii dubli de tipul alaunilor corespund formulei generale $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$($M^I$ = Na, K, Rb, Cs, NH_4; M^{III} = Al, Cr, Fe, Mn, Ga, In, Ti, Ni, V, Co, Rh, Ir). Denumirea vine de la cel mai cunoscut membru al seriei, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, denumit de obicei alaun.

Dintre metalele monovalente nu formează alauni litiul, cuprul, argintul şi mercurul, iar dintre cele trivalente bismutul şi lantanoidele.

Alaunii reprezintă o clasă de sulfaţi dubli izomorfi, caracterizaţi printr-o reţea cristalină cubică, în care apar unităţile structurale $[M^I(H_2O)_6]^+$, $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, respectiv SO_4^{2-}.

În stare anhidră, sulfaţii dubli $M^IM^{III}(SO_4)_2$ adoptă structuri hexagonal compacte.

Alaunii sînt stabili în stare solidă, în soluţie apoasă însă se comportă ca amestecuri ale celor două componente. Datorită acestui fapt alaunii sînt mai corect descrişi ca săruri duble.

Alaunii sînt de obicei mai puţin solubili decît sulfaţii simpli.

Sulfaţii dubli de tipul schöniţilor corespund formulei generale $M^I_2SO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ = (M^I = Na, K, Rb, NH_4; M^{II} = Cu, Fe, Zn, Mg). Denumirea vine de la sulfatul dublu de potasiu şi magneziu $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, schönitul, care se găseşte în apa mărilor.

Cel mai bine cunoscut sulfat dublu de acest tip este $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, sarea Mohr, una din cele mai stabile combinaţii ale fierului (II), folosită datorită acestui fapt şi în chimia analitică.

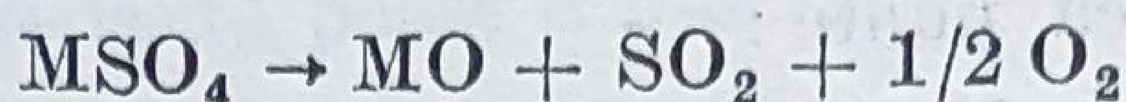
Cu excepţia scandiului şi titanului toate metalele tranziţionale uşoare formează sulaţi dubli de tipul schöniţilor.

Pentru o serie de metale trivalente este caracteristică proprietatea de a forma sulfaţi dubli de tipul $M^IM^{III}(SO_4)_2$ sau chiar acizii corespunzători $HM^{III}(SO_4)_2$ (M = Sc, V, Au); pentru elementee din familia lantanoidelor sînt caracteristici sulfaţi dubli de tipul $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (Ln = = La, Pr, Nd, Eu, Y), respectiv $M^IM^{III}(SO_4)_3$ ca şi acizii corespunzători $H_3M^{III}(SO_4)_3$(M = La, Y).

Solubilitate termică. În general sulfaţii metalici se caracterizează printr-o stabilitate termică mult mai mare decît azotaţii corespunzători şi în consecinţă descompunerea lor are loc la temperaturi mult mai ridicate.

Ca şi în cazul altor oxosăruri stabilitatea termică a sulfaţilor variază în limite relativ mari. Astfel, sulfaţii metalelor alcaline se topesc fără descompunere, putîndu-se vaporiza la temperaturi cuprinse între 860 şi 1067° C.

Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase se descompmun conform schemei :



$$MSO_4 \rightarrow MO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

la temperaturi care variază de la 550° C ($BeSO_4$) la 1600° C ($BaSO_4$).

Sulfaţii metalelor trivalente se descopmun suficient de uşor pentru a servi ca sursă de obţinere a trioxidului de sulf. Sulfaţii metalelor tranziţionale se descompun la temperaturi mai scăzute.

Sulfaţii metalelor de tip *s* şi *p* şi chiar ai elementelor din grupele III B respectiv IV B, care corespund stării de oxidare maxime (în care ionul metalic are configuraţia d^0) sînt incolori, în timp ce sulfaţii metalelor tranziţionale sînt în general variat coloraţi.

Sulfaţii acizi (hidrogenosulfaţii) se pot obţine prin tratarea unor săruri ale metalului respectiv cu acid sulfuric sau a sulfaţilor neutri cu un exces de acid sulfuric.

Prin încălzire se transformă în pirosulfaţi, conform reacţiei :



$$2\ MHSO_4 \rightarrow M_2S_2O_7 + H_2O$$

Pe această proprietate se bazează folosirea hidrogenosulfatului de potasiu pentru solubilizarea prin topire a unor oxizi greu solubili de forma M_2O_3, respectiv MO_2, conform reacţiilor :



$$M_2O_3 + 6\ KHSO_4 = M_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O$$



$$MO_2 + 4\ KHSO_4 = M(SO_4)_2 + 2\ K_2SO_4 + 2\ H_2O$$

Stare naturală. Un număr mare de elemente apar în natură formă de sulfaţi. Dintre aceştia pot fi menţionaţi : gipsul, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ anhidritul, $CaSO_4$; baritina, $BaSO_4$; celestina $SrSO_4$; kainitul, $KMg(SO_4)Cl \cdot 3\ H_2O$ etc.

11.5. SĂRURI ALE ACIZILOR CARBOXILICI

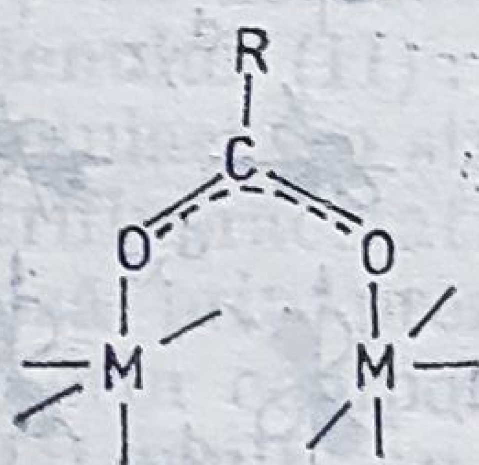
Deşi carboxilaţii diferitelor metale sînt cunoscuţi de foarte multă vreme (mulţi dintre ei fiind obţinuţi încă din secolul trecut), problemele structurale pe care aceştia le ridică, cu mult mai complicate decît s-ar părea la prima vedere, au fost rezolvate abia în ultimii 20—30 de ani.

Necesitatea analizei atente a acestor compuşi şi, în ultimă instanţă, a reformulării lor a fost determinată de neconcordanţa între considerarea lor ca simple săruri şi o serie de fapte experimentale (proprietăţi magnetice şi optice, distanţele metal-metal sau chiar compoziţia compuşilor respectivi).

Studiile sistematice, experimentale şi teoretice, care s-au întreprins au condus la evidenţierea unor structuri cu totul neobişnuite la momentul respectiv, pentru unii acetaţi metalici. Ulterior, s-a arătat că fiecare din structurile respective este generală, pentru majoritatea acizilor monocarboxilici de la care provin anionii şi pentru un număr mare de ioni metalici, dovedindu-se astfel că acestea reprezintă ***tipuri structurale generale în chimia anorganică.***

Fără îndoială, unii carboxilați metalici păstrează toate caracteristicile compușilor ionici, în nodurile rețelei cristaline fiind plasați ionii metalici și anionii carboxilat; este cazul acetaților metalelor alcaline, de exemplu, pentru care nu s-au pus în evidență altfel de interacțiuni ale ionilor decît cele electrostatice.

Problemele cele mai complexe au fost ridicate de carboxilații metalelor tranziționale, majoritatea lor fiind abordate cu mijloacele și în termenii chimiei coordinative (v. cap. „Combinații complexe"). În toate tipurile structurale care vor fi analizate în cele ce urmează, ionii carboxilat se comportă ca liganzi. În subcapitol 12.1 sînt prezentate diferitele posibilități de coordinare ale ionului acetat (și, în general, ale ionilor carboxilat); dintre acestea, în cele ce urmează, interesează în mod deosebit comportarea lor ca liganzi în punte:



Acest lucru este justificat de faptul că un număr foarte mare de metale tranziționale formează acetați (carboxilați) bi- și trinucleari, cu particularități structurale extrem de interesante.

11.5.1. CARBOXILAȚI BINUCLEARI

Cei mai „bătrîni" reprezentanți ai seriei sînt acetații de cupru (II) și crom (II), formulați vreme îndelungată: $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ și respectiv $Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

Acetatul de crom (II) a fost obținut în 1844 de către E. Peligot dar structura lui exactă a fost determinată abia în 1970. Cea mai ciudată proprietate a acestei combinații, pînă la cunoașterea structurii sale, o constituia comportarea diamagnetică. Or, numărul de patru electroni neîmperecheați ai ionului Cr^2 (d^2) sugera, dimpotrivă, o comportare paramagnetică. Aceeași anomalie a proprietăților magnetice s-a semnalat și pentru acetatul de cupru (II).

Determinările structurale exacte au indicat pentru acești compuși o structură dimeră, dar nici această informație nu părea să explice anomalia semnalată în comportarea magnetică. Era necesară introducerea și acceptarea unei idei noi în chimia anorganică, și anume aceea a interacțiunii directe a ionilor metalici, respectiv, *recunoașterea existenței legăturilor metal-metal*. Se poate spune că această idee a jucat în dezvoltarea chimiei moderne aceași rol pe care, la vremea respectivă, l-au avut concepțiile lui van't Hoff și Le Bel, Kekulé sau Werner.

Realizarea legătruilor metal-metal este indicată atît de modificarea proprietăților magnetice, prin împerechearea electronilor, cît și prin distanțele mici metal-metal în compușii respectivi, comparativ cu distanțele interatomice în rețelele metalelor respective. Astfel, distanța intermetalică în cromul elementar este de 2,498 Å, pe cînd lungimea legăturii crom-crom în dimerul $Cr_2(OOC-CH_3)_4 \cdot 2\,H_2O$ este de 2,362 Å.

Pe baza datelor cristalografice obținute prin difracția razelor X, s-a determinat pentru hidratul acetatului de crom(II) structura indicată în figura 11.3.

O dată stabilită structura compusului respectiv și recunoscută existența legăturii directe crom-crom, trebuia precizată natura acestei legături, și anume tipul orbitalilor pe seama cărora se realizează. Avînd în vedere faptul că fiecare ion de crom dispune de patru electroni impari,

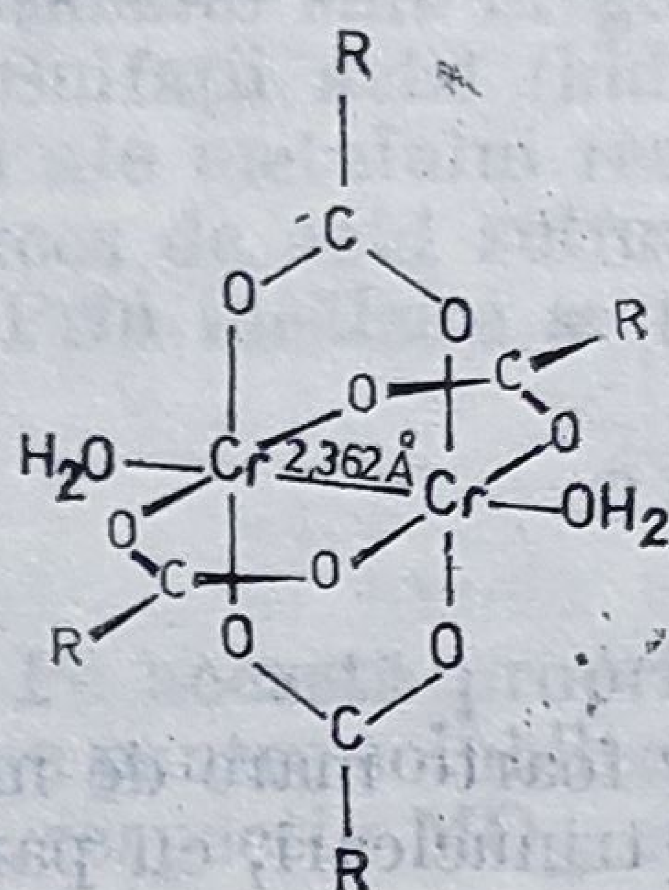


Figura 11.3. — Structura compusului $Cr_2(OOCCH_3)_4 \cdot 2H_2O$.

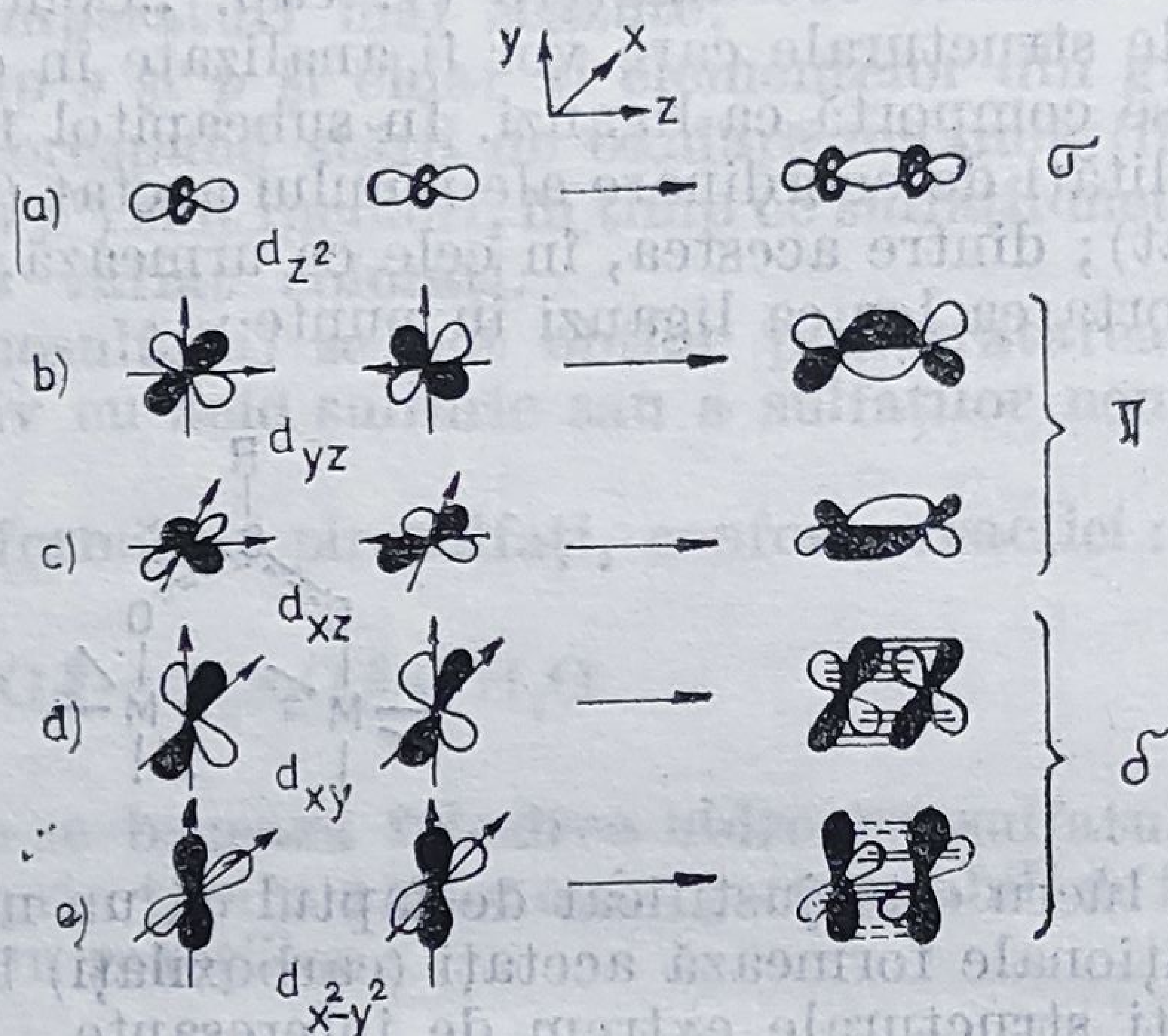


Figura 11.4. — Tipuri de legături M—M realizate pe seama orbitalilor d: a) legături σ; b), c) legături π; d), e) legături δ.

s-a sugerat că prin împerecherea celor opt electroni proveniți de la ionii de crom (II) se realizează o *legătură cvadruplă* Cr ≣ Cr, fapt care ar explica și diamagnetismul combinației $Cr_2(OOCH_3)_4(H_2O)_2$.

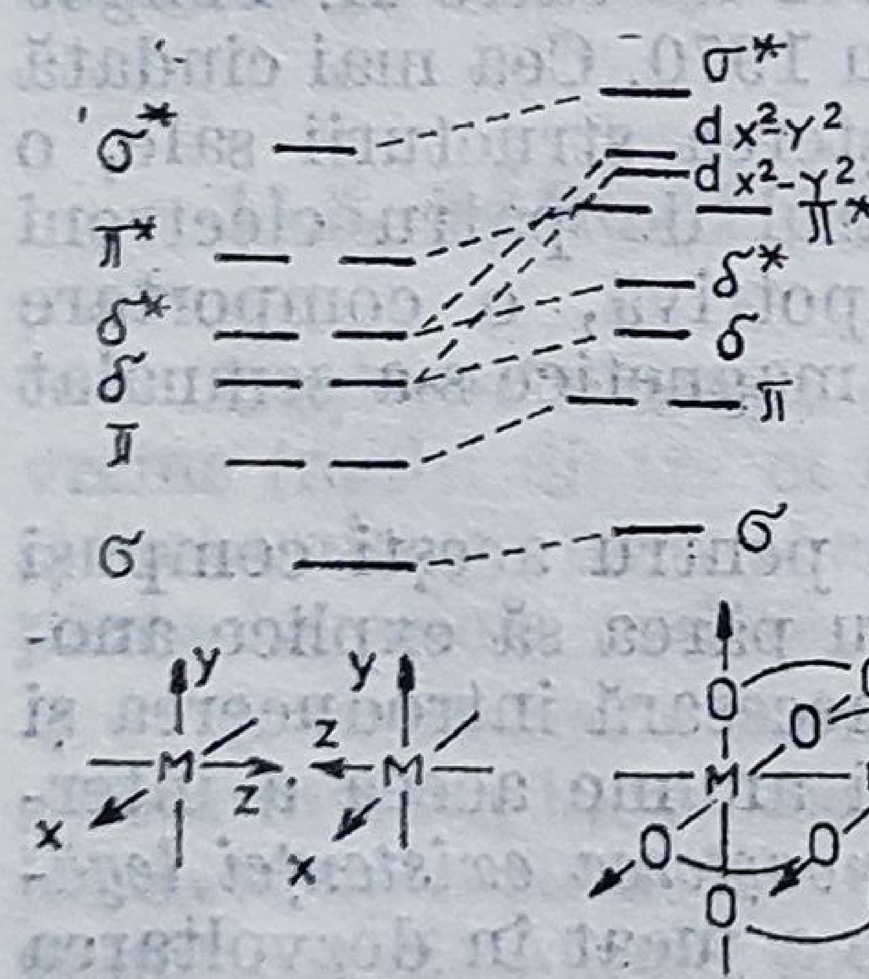


Figura 11.5. — Diagrama formării legăturilor metal-metal într-un dimer $M_2(OOCR)_4$ (s-au figurat numai atomii de oxigen coordinați direct la ionii metalici.

Așadar, cum se poate realiza o legătură cvadruplă metal-metal? Pentru aceasta este necesară luarea în considerare a orbitalilor d de care dispune ionul unui metal tranzițional. În figura 11.4 sînt reprezentate tipurile de legături intermetalice cu participarea orbitalilor d. Din analiza acestei figuri rezultă că pe seama orbitalilor d se pot realiza trei tipuri de legături: σ, π și δ. Ținînd seama de cele de mai sus, se poate construi o diagramă a orbitalilor moleculari localizați la nivelul legăturii metal-metal (fig. 11.5).

Orbitalii $d_{x^2-y^2}$ se consideră implicați în special în realizarea legăturilor σ cu ionii carboxilat avînd, după cum se sugerează și în diagrama din figura 11.5, caracter de orbitali de antilegătură metal-ligand. Prin urmare, între doi ioni metalici se pot realiza maximum patru legături covalente: o legătură σ, două legături π și o legătură δ.

În funcție de numărul electronilor plasați în orbitalii moleculari respectivi (σ, π, δ, σ^*, π^*, δ^*) se poate calcula *ordinul legăturii* metal-metal, pe baza relației :

$$\text{Ordin de legătură} = \frac{n - n^*}{2}$$

unde n reprezintă numărul electronilor din orbitalii de legătură iar n^* numărul electronilor din orbitalii de antilegătură.

Dacă cei 8 electroni, proveniți de la ionii de crom, ocupă orbitalii moleculari a căror succesiune este redată calitativ în figura 11.5, se obțin pentru legătura crom-crom configurația electronică $\sigma^2\pi^4\delta^2$ și un ordin de legătură, calculat pe baza relației de mai sus, egal cu 4.

Formiatul, benzoatul sau trifluoracetatul de crom(II) precum și numeroși carboxilați ai molibdenului (II): $Mo_2(OOC\text{-}R)_4$ (R = H, CH_3, CF_3, C_6H_5, $C(CH_3)_3$) aparțin aceluiași tip structural; în cazul wolframului nu a fost caracterizat decît trifluoracetatul, $W_2(OOCCF_3)_4$ (1981). Toți acești compuși se caracterizează prin prezența unei legături cvadruple metal-metal și, în consecință, prin comportare diamagnetică și legături intermetalice foarte scurte. Mai mult, au fost obținuți și caracterizați carboxilații heterobimetalici $CrMo(OOCCH_3)_4$, $CrMo(OOCCF_3)_4$, $MoW(OOCC(CH_3)_3)_4$, care ilustrează, de asemenea, faptul că tipul structural analizat, este mai mult general.

Deosebit de important este faptul că generalitatea structurilor respective este ilustrată nu numai de acetatul de cupru și de carboxilații metalelor din grupa VI B; același tip structural a fost pus în evidență și pentru carboxilații altor metale tranziționale și anume : V(III), Re(III), Tc(III), Rh(II), Ru(II, III). În cazul carboxilaților dimeri ai rodiului (II), ținînd seama de numărul electronilor din substratul d ai fiecărui ion (d^7), se prevăd o configurație electronică $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$ și un ordin al legăturii Rh—Rh egal cu 1.

O mențiune specială trebuie făcută pentru carboxilații ruteniului, care au formula generală $Ru_2(OOCR)_4Cl$; avînd în vedere și prezența anionului clorură, se ajunge la concluzia că acești compuși conțin atomii de ruteniu în două stări de valență : II și III. Astfel de substanțe aparțin totodată unei clase generale de compuși, care poartă numele de ***compuși cu valență mixtă****. Ionii de ruteniu participă la realizarea legăturii metal-metal cu 5 și 6 electroni, obținîndu-se pentru legătura ruteniu-ruteniu configurația $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*1}$ și deci un ordin de legătură egal cu 2,5. Asemenea ordine de legături fracționare se mai întîlnesc și la alți carboxilați dimeri conținînd ionii metalici în stări de oxidare diferite (de exemplu, ordin de legătură 1,5 în $[Rh_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2]ClO_4 \cdot H_2O$).

În compusul $Ru_2(OOCR)_4Cl$, anionul clorură are rol de punte între unitățile (Ru_2), realizîndu-se astfel o structură polimeră.

Stabilirea structurii acetaților dimeri de tipul celor menționați mai sus a stimulat sinteza unui mare număr de derivați ai acestora, caracterizați, cel mai frecvent, prin prezența a diferiți liganzi, L, în pozițiile axiale și avînd formula generală $[M_2(OOCR)_4L_2]$. Asemenea compuși se

---

* Din aceeași clasă fac parte oxizii Fe_3O_4 și Co_3O_4 precum și albastrul de Berlin, care conține Fe(II) și Fe(III), cunoscut de la chimia analitică. În momentul de față, această clasă cuprinde un număr foarte mare de reprezentanți.

pretează la studii teoretice și experimentale ale factorilor care afectează tăria legăturilor metal-metal, respectiv la influența naturii liganzilor axiali, L, asupra legăturii metal-metal. Combinațiile respective se obțin prin reacții de adiție sau substituție:



$$[M_2(OOCR)_4] + 2L \rightarrow [M_2(OOCR)_4\,L_2]$$



$$[M_2(OOCR)_4L'_2] + 2\,L \rightarrow [M_2(OOCR)_4L_2] + 2\,L'.$$

Astfel, pornind de la acetatul de crom(II), de exemplu, s-au obținut combinații complexe de tipul $[Cr_2(OOCCH_3)_4L_2]$ conținînd ca liganzi piridina sau pirazina (Cotton, 1980). Structura aductului cu piridina al acetatului de crom(II), ca de altfel și a altor compuși similari, este aceeași ca aceea indicată în figura 11.3, cu deosebirea că în locul moleculelor de apă sînt legate moleculele de piridină (sau alt ligand organic).

În tabelul 11.1 sînt cuprinși cei mai reprezentativi carboxilați dimeri și derivați ai acestora; s-au indicat, de asemenea, lungimile legăturilor metal-metal pentru a putea fi comparate cu distanțele interatomice din metalele respective în stare elementară.

Tabelul 11.1. Carboxilați dimeri ai metalelor tranziționale și derivați ai acestora

Compus	Lungimea leg. M—M, Å	Compus	Lungimea leg. M—M, Å
Cr metalic	2,498	Tc metalic	2,703
$Cr_2(OOCCH_3)_4$	2,288	$Tc_2(OOCC(CH_3)_3)_4Cl_2$	2,192
$Cr_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2$	2,362	Re metalic	2,741
$Cr_2(OOCH)_4(H_2O)_2$	3,373	$Re_2(OOCC_2H_5)Cl_2 \cdot 2\,CHCl_3$	2,235
$Cr_2(OOCCH_3)_4(Py)_2$	2,369	$Re_2(OOCC(CH_3)_3)_4Cl_2$	2,236
Mo metalic	2,725	$Re_2(OOCC(CH_3)_3)_4Br_2$	2,234
$Mo_2(OOCH)_4$	2,091	$Re_2(OOCC_3H_2)_4(ReO_4)_2$	2,251
$Mo_2(OOCCH_3)_4$	2,093	Rh metalic	2,690
$Mo_2(OOCCF_3)_4$	2,090	$Rh_2(OOCH)_4(H_2O)_2$	2,380
$Mo_2(OOCCF_3)_4(Py)_2$	2,129	$Rh_2(OOCC(CH_7)_3)_4(H_2O)_2$	2,371
$Mo_2(OOCC_6H_5)_4$	2,096	$Rh_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2$	2,385
W metalic	2,741	$Rh_2(OOCCH_3)_4(Py)_2$	2,396
$W_2(OOCCF_3)_4$	2,211	$Rh_2(OOCCF_3)_4(C_2H_5OH)_2$	2,402

Din examinarea comparativă a datelor cuprinse în tabelul 11.1 se desprind următoarele concluzii:

— există o dependență între distanța M—M și ordinul legăturii respective: ordinelor de legătură mari le corespund distanțe M—M mici și invers;

— formarea legăturilor $M—L_{ax}$ (unde L_{ax} reprezintă ligandul axial) conduce, în general, la slăbirea legăturilor M—M: pe măsură ce legătura $M—L_{ax}$ este mai puternică, are loc o creștere a distanței M—M. Acest fapt s-ar putea explica printr-o competiție între legăturile σ(M—M) și $\sigma(M—L_{ax})$ pentru orbitalii d_z2 ai ionilor metalici; este de așteptat ca liganzii axiali σ-donori puternici să slăbească legătura metal-metal.

Interesant este faptul că același tip structural este întîlnit și în compușii metalelor respective, care, în locul ionilor carboxilat conțin anionii CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, anioni cu posibilitatea de a funcționa ca liganzi în punte. Ca exemple de compuși cu acest tip de structură se

menţionează : $Na_2Re_2(SO_4)_4 \cdot 8\,H_2O$, $K_4Mo_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, $Rh_2(H_2PO_4)_4$, $Na_4Cr_2(CO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Cs_4Rh_2(CO_3)_4 \cdot 8\,H_2O$, $Cs_4Na_2Rh_2(CO_3)_4Cl_2 \cdot 8\,H_2O$. În figura 11.6 s-au reprezentat structurile ionilor complecşi $[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2]^{4-}$ (a) şi $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (b)

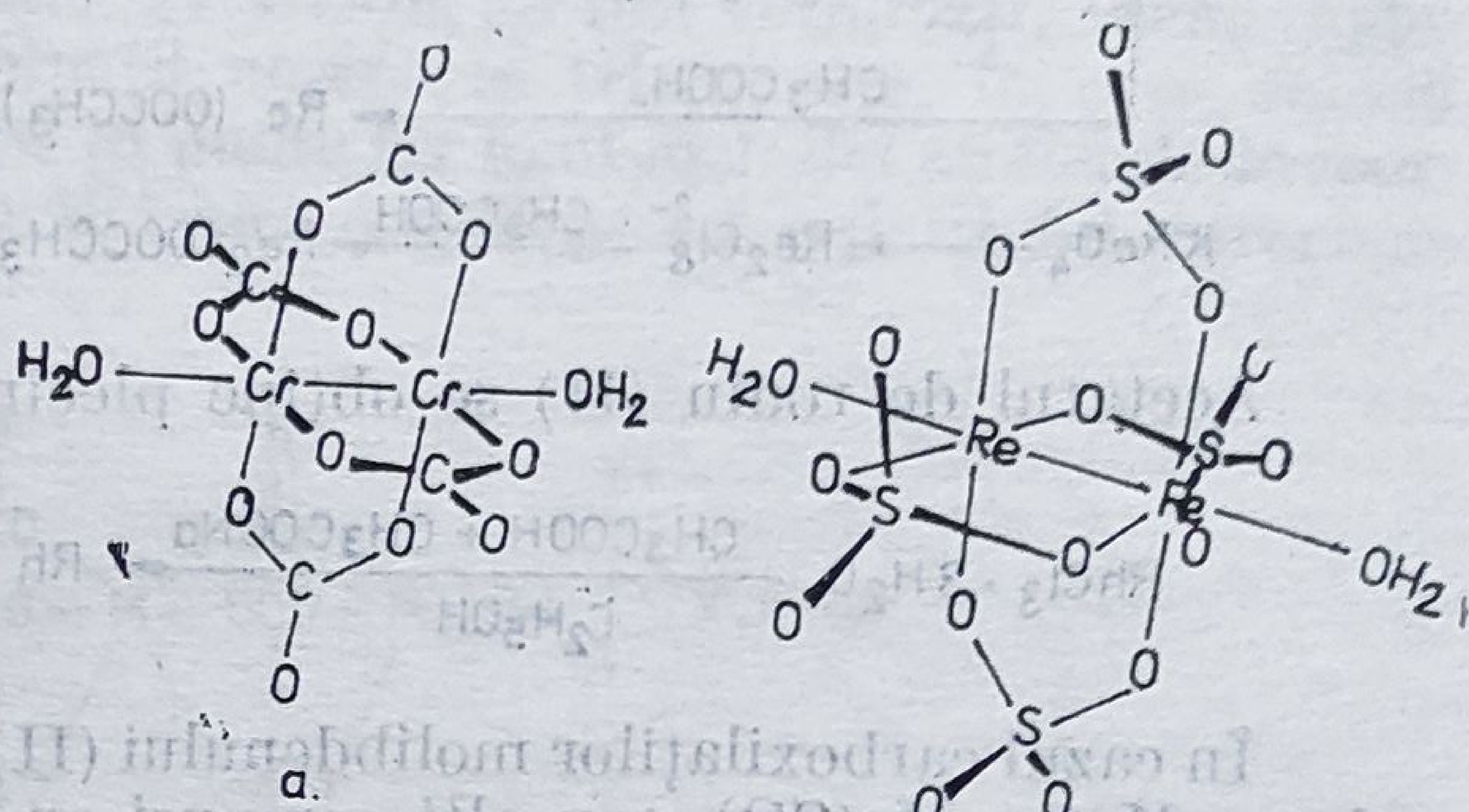
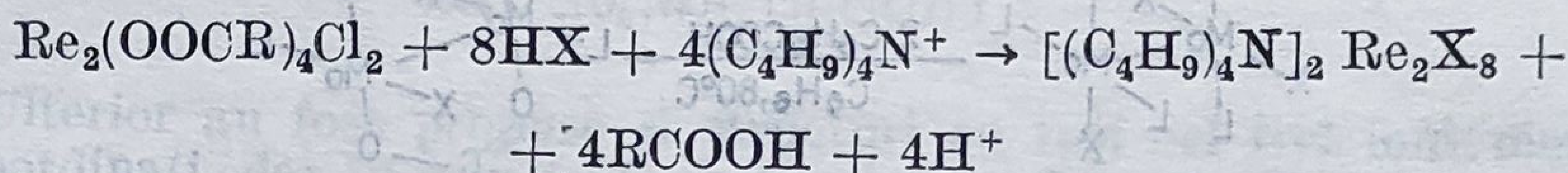


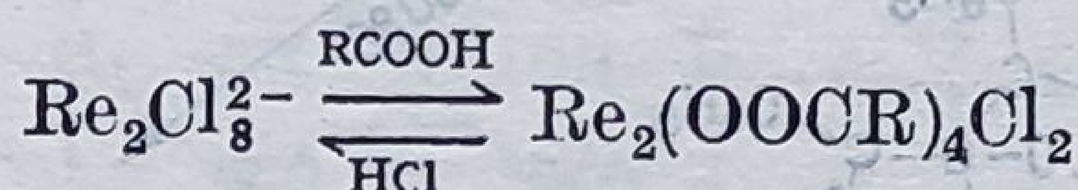
Figura 11.6 — Structura ionilor complecşi : a) $[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2]^{4-}$ b) $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$;

Carboxilaţii cu structură dimeră ai metalelor tranziţionale sînt utilizate ca materie primă pentru obţinerea altor compuşi cu legături metal-metal. Astfel, prin reacţii de tipul :



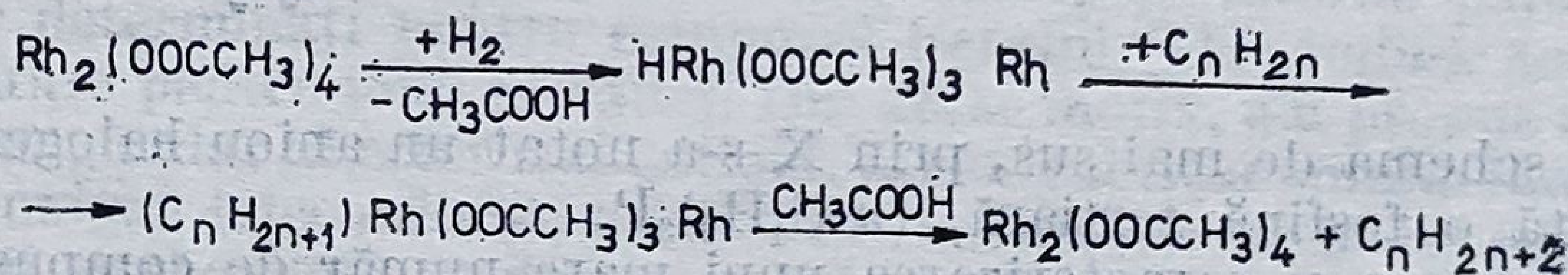
$$Re_2(OOCR)_4Cl_2 + 8HX + 4(C_4H_9)_4N^+ \rightarrow [(C_4H_9)_4N]_2\,Re_2X_8 + 4RCOOH + 4H^+$$

se obţin anionii $Re_2X_8^{-2}$ ($X = Cl$, Br, I) caracterizaţi prin prezenţa unei legături cvadruple Re≡Re*. Totodată este posibil ca pornind de la ionul $Re_2Cl_8^{2-}$ de exemplu, să se obţină carboxilaţi cu structură dimeră :



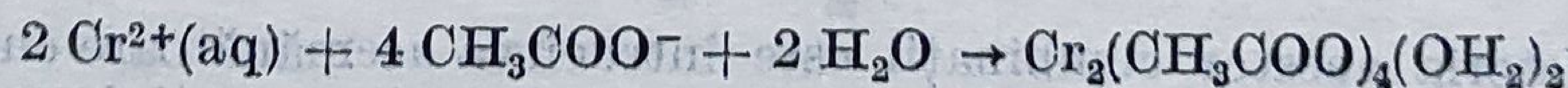
$$Re_2Cl_8^{2-} \underset{HCl}{\overset{RCOOH}{\rightleftharpoons}} Re_2(OOCR)_4Cl_2$$

Unii din compuşii discutaţi prezintă proprietăţi catalitice remarcabile. De exemplu compusul $Rh_2(OOCCH_3)_4$ catalizează, în sistem omogen (dizolvat în dimetilformamidă, la 30—80° C şi 1 atm), hidrogenarea alchenelor, după următorul mecanism :



$$Rh_2(OOCCH_3)_4 \xrightarrow[-CH_3COOH]{+H_2} HRh(OOCCH_3)_3\,Rh \xrightarrow{+C_nH_{2n}}$$
$$\longrightarrow (C_nH_{2n+1})\,Rh(OOCCH_3)_3\,Rh \xrightarrow{CH_3COOH} Rh_2(OOCCH_3)_4 + C_nH_{2n+2}$$

Metode de obţinere. Este greu de prezentat, în momentul de faţă, o schemă de metode generale de obţinere a carboxilaţilor dimeri cu legături metal-metal. Mulţi dintre aceştia se obţin prin metode specifice fiecărui caz în parte, pornind de la diverse materii prime. Bunăoară, acetatul de crom(II) se obţine relativ simplu prin tratarea clorurii de crom(II), în absenţa oxigenului, cu acetat de sodiu :

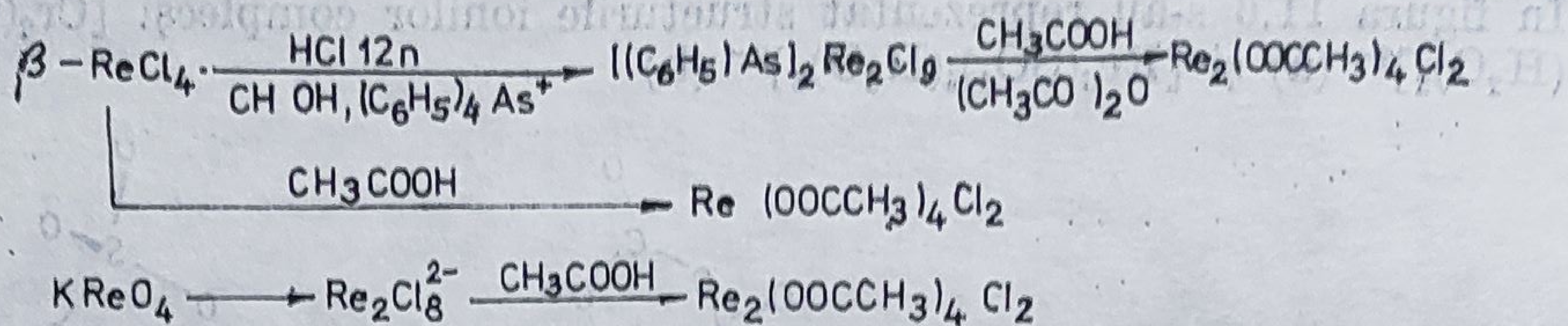


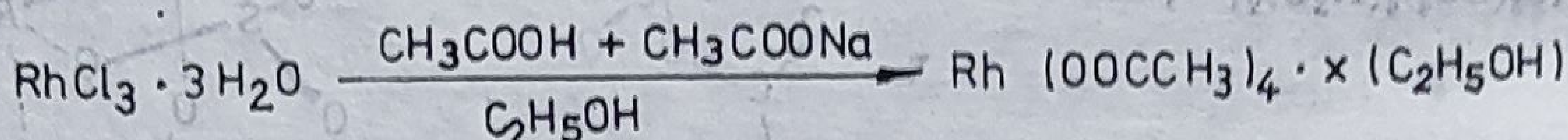
$$2\,Cr^{2+}(aq) + 4\,CH_3COO^- + 2\,H_2O \rightarrow Cr_2(CH_3COO)_4(OH_2)_2$$

---

* De altfel, compusul $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ este primul pentru care s-a evidenţiat o legătură cvadruplă metal-metal (F. A. Cotton, 1964).

Carboxilații reniului (III) se pot obține utilizînd ca materii prime fie β-$ReCl_4$, fie perrenatul de potasiu, $KReO_4$:

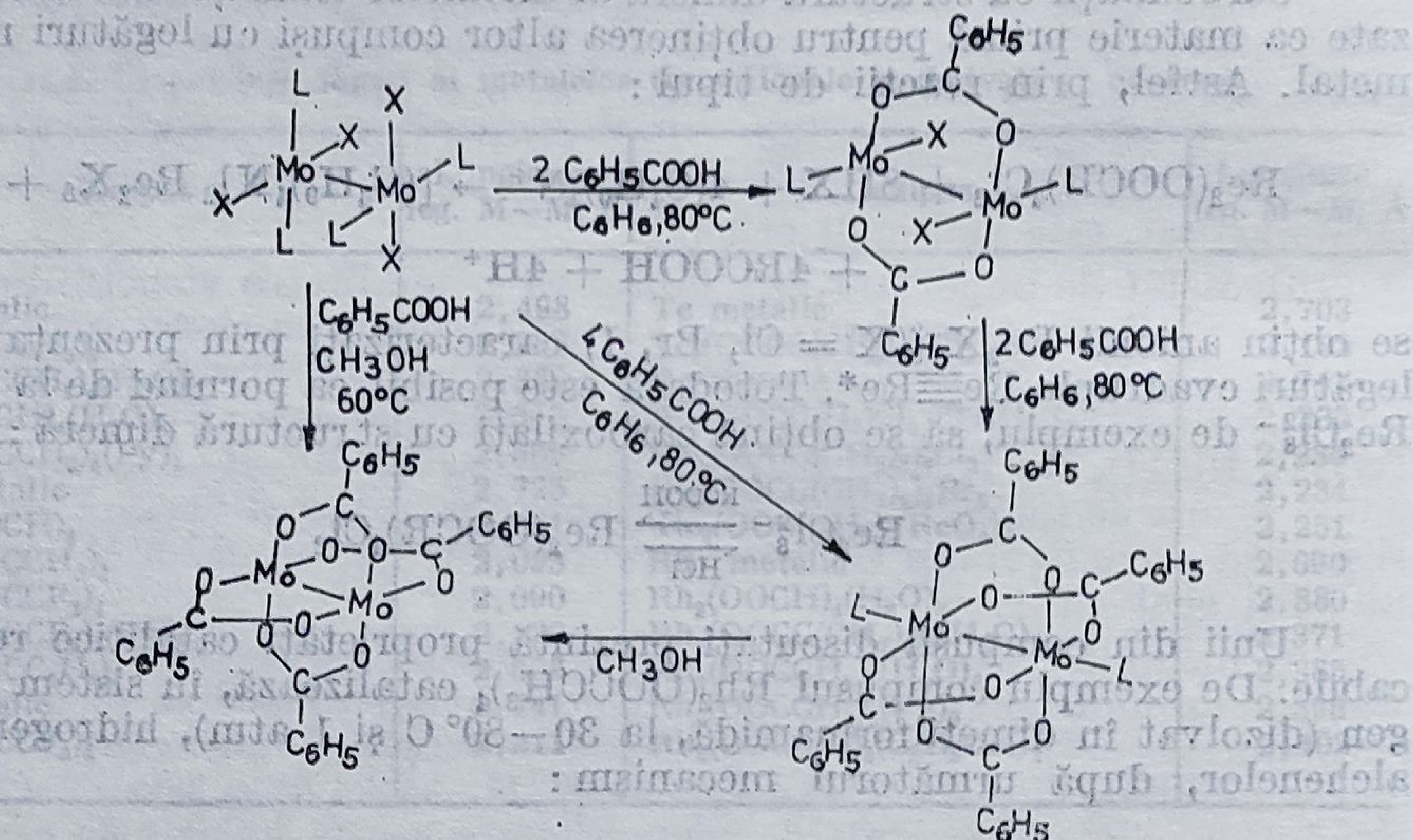




Acetatul de rodiu (II) se obține plecînd de la tricloura de rodiu:

$$RhCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[C_2H_5OH]{CH_3COOH + CH_3COONa} Rh(OOCCH_3)_4 \cdot x(C_2H_5OH)$$

În cazul carboxilaților molibdenului (II) se utilizează diverse materii prime: MoO_3, $Mo(CO)_6$ sau alți compuși cu legături Mo—Mo:



În schema de mai sus, prin X s-a notat un anion halogenură iar L reprezintă o fosfină terțiară, $(n\text{-}C_4H_9)_3P$.

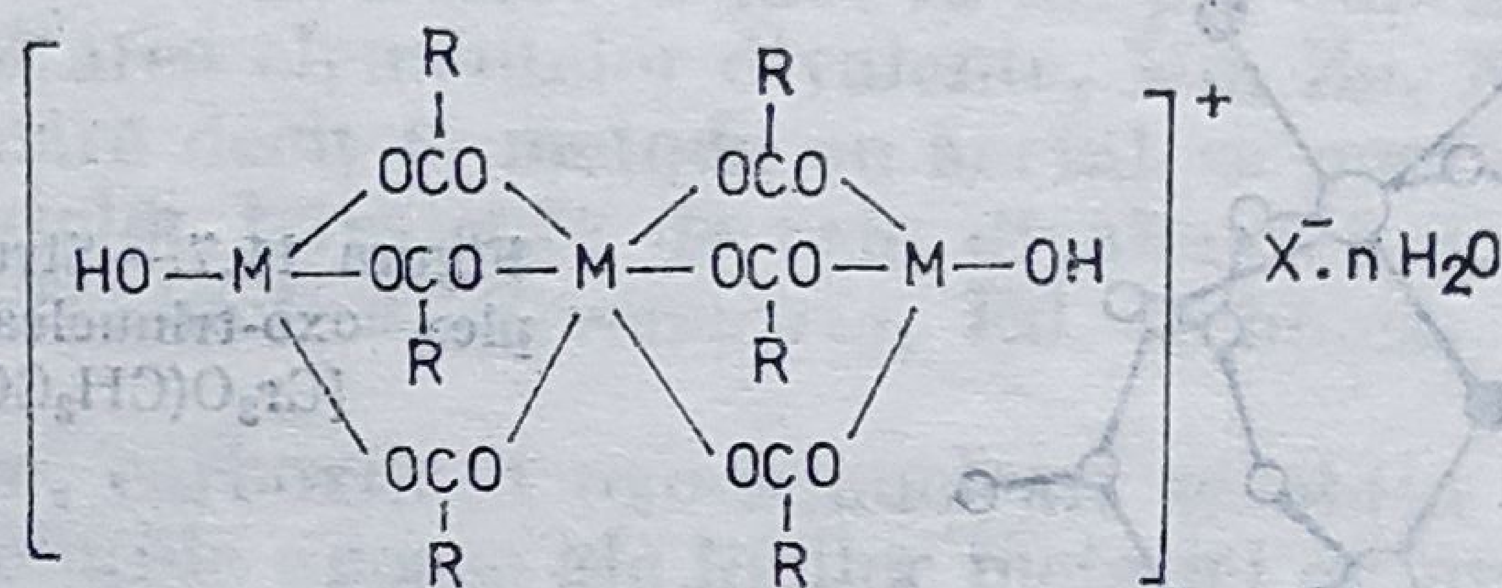
Obținerea și caracterizarea unui mare număr de compuși de tipul celor prezentați în acest paragraf a fost în măsură să îmbogățească teoria generală a legăturii chimice cu date esențiale, atrăgînd atenția asupra unui tip nou de legătură, legătura metal-metal, a cărei existență, multă vreme (pînă în 1964), nu a fost acceptată.

11.5.2. CARBOXILAȚI TRINUCLEARI

Istoria acestor combinații este întrucîtva asemănătoare cu aceea a carboxilaților binucleari analizați mai sus: compușii respectivi erau cunoscuți de foarte multă vreme și tratați în cărțile de chimie anorganică drept formiați, acetați etc., bazici ai unor metale trivalente: Fe(III), Cr(III),

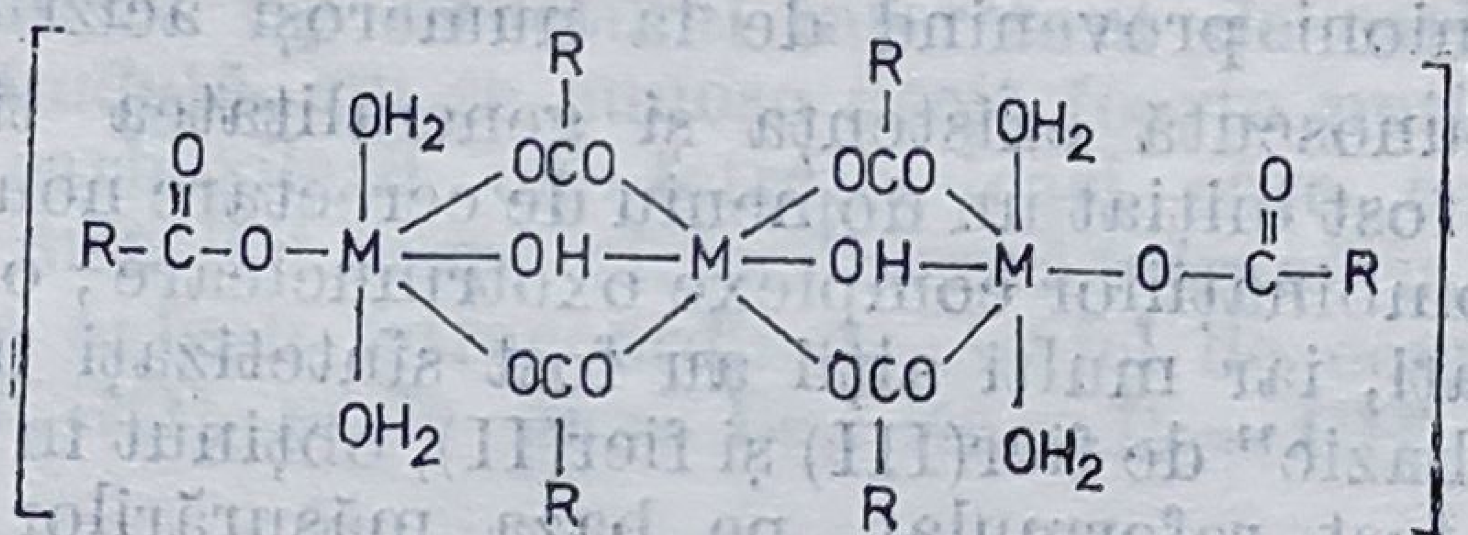
V(III). Din nou, o serie de proprietăți ale acestora : comportarea magnetică, spectrele optice, proprietățile electrochimice, nu erau concordante cu formularea lor ca simple săruri sau ca săruri bazice.

Pe baza compoziției lor chimice, $M_3(RCOO)_6(OH)_2X \cdot nH_2O$, carboxilații ,,bazici'' ai unor metale trivalente, au fost formulați, vreme îndelungată, ca veritabile combinații complexe trinucleare, în care anionii acetat funcționează ca liganzi în punte iar ionii metalici au sferele de coordinare neechivalente (un ion M^{3+} hexacoordinat iar ceilalți doi tetracoordinați) :

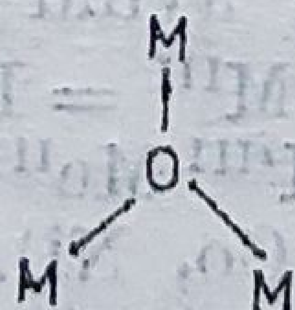


(M^{III} = Cr, Fe, V, Ru ; R = CH_3, H, CCl_3, CH_2Cl;
X = Cl, ClO_4, NO_3, CH_2ClCOO)

Ulterior au fost propuse și structuri cu toți cei trei ioni metalici hexacoordinați, dar în care ionii carboxilat au funcții diferite :



Nici una din aceste formulări nu era în acord cu o concluzie importantă derivată din numeroase tehnici experimentale, și anume cu *echivalența* tuturor celor trei ioni metalici (de exemplu, valorile parametrilor Mössbauer determinați pentru compusul fierului (III) indică același tip de înconjurare pentru ionii metalici. Din acest motiv, s-a propus un aranjament triunghiular al celor trei cationi, în centrul triunghiului fiind plasat un ion de oxigen tricoordinat, astfel încît în limitele aceleiași compoziții, așa numiții carboxilați bazici s-au reformulat $[M_3O(RCOO)_6(H_2O)_3]X \cdot (n-2)H_2O$, ca veritabile combinații complexe, avînd caracteristic fragmentul oxotrinuclear :



Structura respectivă (fig. 11.7) a fost confirmată apoi pentru ,,acetatul bazic'' de crom(III) pe baza datelor cristalografice obținute prin difracția razelor X (Figgis și Robertson, 1965).

Analiza atentă a structurii prezentate în figura 11.7 evidenţiază existenţa a trei octaedri identici care au comun un vîrf în care este plasat anionul O^{2-}. Structura determinată pentru compuşii oxotrinucleari ai cromului(III) şi fierului(III) este în acord cu toate proprietăţile fizice şi chimice obţinute prin diverse tehnici experimentale. Mai mult, studiile

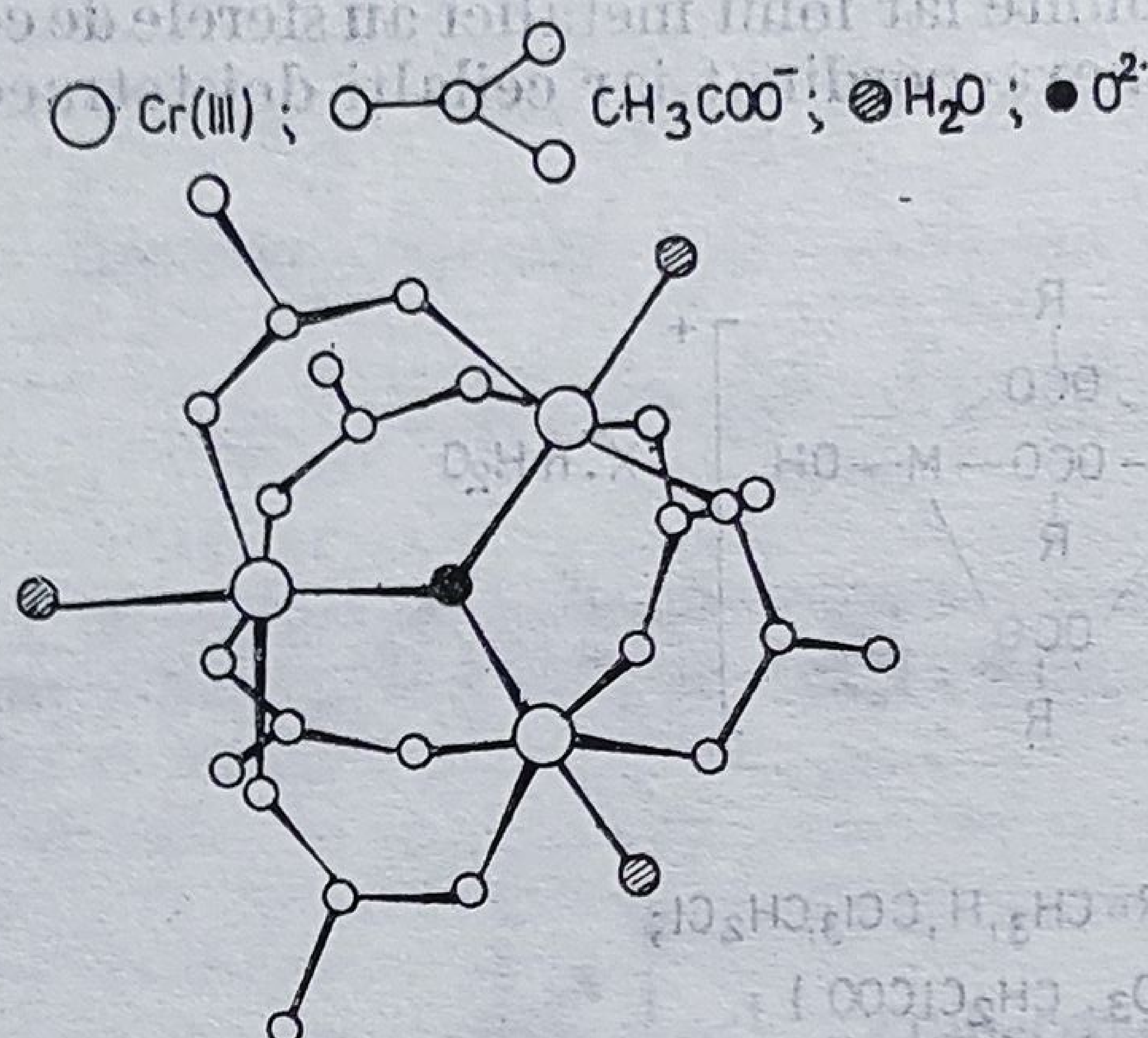


Figura 11.7.— Structura ionului complex oxo-trinuclear $[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$.

ulterioare au dovedit că scheletul $[M_3^{III}\,O(RCOO)_6L_3]^+$, unde L reprezintă specii cu proprietatea de a funcţiona ca ligand monodentat, se regăseşte şi în cazul altor ioni metalici — Mn(III), Ru(III), Ir(III), Rh(III) — precum şi pentru anioni provenind de la numeroşi acizi monocarboxilici.

O dată recunoscută existenţa şi generalitatea tipului structural descris mai sus, a fost iniţiat un domeniu de cercetare nou în chimia coordinativă, cel al combinaţiilor complexe oxotrinucleare ; o serie de compuşi au fost reformulaţi, iar mulţi alţii au fost sintetizaţi în anii din urmă. Astfel, „acetatul bazic" de fier(III) şi fier(II), obţinut în anul 1944 (Chrétien şi Lous), a fost reformulat, pe baza măsurărilor magnetice şi a spectrelor Mössbauer, înregistrate la temperatura camerei şi la temperaturi joase, ca un compus oxo-trinuclear cu valenţă mixtă : $[Fe_2^{III}Fe^{II}\,O(CH_3COO)_6L_3]$ ($L = H_2O$, py). Seria carboxilaţilor oxo-trinucleari cu valenţă mixtă s-a extins apoi prin sinteza şi caracterizarea altor reprezentanţi cu formulele generale $[M_2^{III}M^{II}O(RCOO)_6L_3)] \cdot nL$ (unde M = Fe, Mn, Co, Ru ; $L = H_2O$, py ; $R = H, CH_3, CHCl_2, CCl_3$) şi $[M_2^{III}M^{IV}(RCOO)_6L_3]X_2$ (unde M = Ir ; $L = H_2O, CH_3COOH$, py ; $X^- = CH_3COO^-$), ClO_4^-. Combinaţiile respective ilustrează, totodată, o serie de proprietăţi generale ale compuşilor cu valenţă mixtă, în special cele referitoare la interacţiunile ionilor metalici.

Începînd cu anul 1980, au fost sintetizaţi acetaţi oxo-trinucleari conţinînd ioni metalici diferiţi, avînd formulele generale :
$[M_2^{III}Me^{II}O(CH_3COO)_6py_3]$ unde $M^{III} = Fe$; M^{II} = Mg, Zn, Mn, Co, Ni ; $M^{III} = Cr$; $Me^{II} = Mg$) şi $[M^{III}M'^{III}\,Me^{II}\,O(CH_3COO)_6py_3]$ (unde $M^{III} = Cr$; $M'^{III} = Fe$, ; Me^{II} = Mn, Co, Ni).

Compuşii de acest tip, ca şi cei cu valenţă mixtă amintiţi mai sus, servesc drept modele pentru studiul interacţiunii ionilor metalici prin intermediul punţilor carboxilat.

Metode de obţinere. În general, carboxilaţii oxo-trinucleari se obţin relativ simplu, dovadă fiind faptul că, cel puţin unii acetaţi, sînt cunoscuţi

de multă vreme*. La baza unei metode de separare și dozare a cationilor M^{3+} stă formarea combinațiilor complexe oxo-trinucleare greu solubile (chiar dacă, în urmă cu zeci de ani, cînd s-au elaborat metodele respective, nu erau cunoscute structurile exacte ale compușilor). Se citează în acest sens, un paragraf dintr-o lucrare clasică de gravimetrie :

,,Sărurile de Fe, Al și Cr se precipită cu acetat alcalin sub formă de complecși hexa-acetato-trihidroxo-trimetalici : $[M_3(CH_3COO)_6(OH)_2]$ (OH) (...). Această metodă se întrebuințează mai ales pentru precipitarea Fe singur sau a celor trei elemente împreună (...). Deoarece precipitarea Fe, Al și Cr după metoda acetat se face la un pH cuprins între 4 și 5,3, iar pentru precipitarea elementelor divalente, Mn, Zn, Ni, Co, este necesar un pH mai mare decît 6, metoda cu acetat se poate folosi și pentru separarea elementelor trivalente de cele divalente''. (C. Gh. Macarovici, *Chimie analitică cantitativă. Gravimetria*, Ed. Tehnică, București, 1959, p. 139).

Prin urmare, carboxilații oxo-trinucleari se obțin cu ușurință prin precipitare din soluțiile apoase ale ionilor metalici cu un carboxilat alcalin. În cazul cromului, se dizolvă hidroxidul de crom(III) proaspăt precipitat în soluții ale acizilor carboxilici (formic, acetic, propionic). Prin răcirea soluțiilor, cristalizează carboxilații oxo-trinucleari respectivi.

Liganzii, L, situați în *trans* față de atomul de oxigen din centrul triunghiului sînt, cel mai frecvent, molecule ale solventului utilizat : apă, alcool etilic, acid acetic glacial, piridină sau derivații ei substituiți.

*

Există și un alt tip structural interesant de carboxilați metalici, chiar dacă, deocamdată, nu se cunosc decît foarte puțini reprezentanți. Este vorba de carboxilații oxo-tetranucleari care conțin fragmentul M_4O, în care ionii metalici ocupă vîrfurile unui tetraedru, în centrul căruia se află atomul de oxigen tetracoordinat. Astfel de compuși au formula generală $M_4^{II}O(RCOO)_6$ unde M = Be, Zn ; R = CH_3 și M = Co iar R = $C(CH_3)_3$.

PROBLEME

1. Explicați de ce alaunul de potasiu, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, a fost utilizat de către alchimiști pentru obținerea soluțiilor cu caracter acid.

2. Explicați următoarele metode de identificare a ionului NO_3^- :

a) În soluția în care se presupune existența ionului azotat se introduce o sîrmă de cupru și se adaugă H_2SO_4, după care se încălzește. Cînd reacția este pozitivă? Ce anion poate jena identificarea ionului azotat pe această cale;

b) În soluția în care se caută ionul azotat se introduc cîteva picături de benzen și acid sulfuric, apoi, se încălzește (reacția Longinescu). Cînd se poate trage concluzia că ionul azotat este prezent?

3. Mai jos sînt redate temperaturile de descompunere ale cîtorva carbonați. Analizați comparativ valorile respective și dați explicațiile necesare :
$BeCO_3$: 100° C ; $MgCO_3$: 350° C ; $CaCO_3$: 870° C ; $SrCO_3$: 1130° C ; $BaCO_3$: 1300° C.

4. Fie compusul $Rh_2(OOCC(CH_3)_3)_2Cl_2$. Calculați ordinul legăturii metal-metal și scrieți formula lui structurală !

5. Pe baza modelelor din fig. 11.6 formulați structurile ionilor complecși din compușii : $Na_2Re_2(SO_4)_4 \cdot 8\,H_2O$; $K_4Mo_2(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$; $Rh_2(H_2PO_4)_4$; $Cs_4Rh_2(CO_3)_4 \cdot 8\,H_2O$; $Cs_4Na_2Rh_2)(CO_3)_4\,Cl_2 \cdot 8\,H_2O$.

---

* Însăși formarea spontană a compușilor oxo-trinucleari în sistemele M(III)—RCOO⁻ constituie o dovadă că aceștia reprezintă un tip structural general.

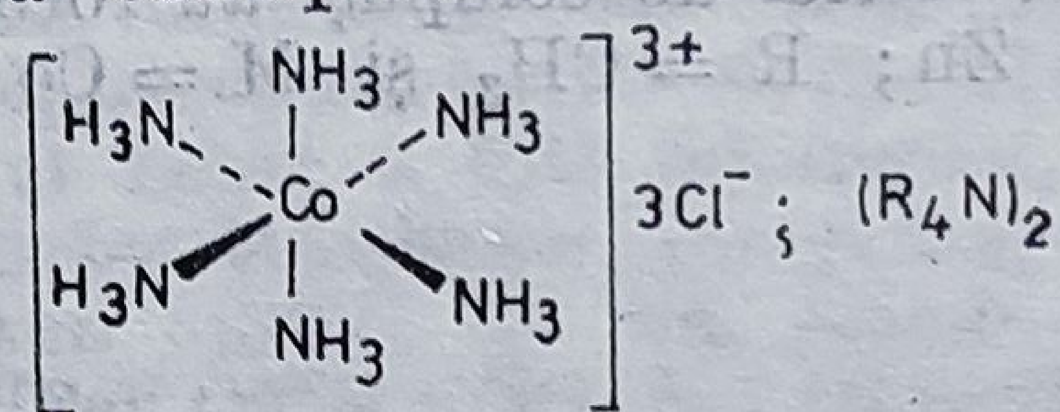
CAPITOLUL 12

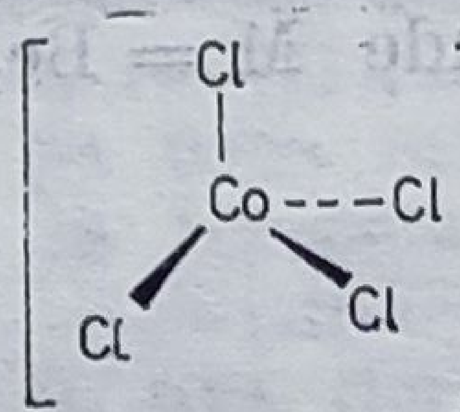
COMBINAȚII COMPLEXE

Evoluția cunoașterii științifice în chimia anorganică a cunoscut cîteva salturi spectaculoase determinate de sinteza unor compuși care, la momentul respectiv, nu se încadrau în limitele teoriilor structurale în vigoare; astfel de compuși, inițial cu statut de excepții, aparțineau de fapt unor clase cu un număr de reprezentanți, descoperiți sau sintetizați ulterior. Totodată, prin problemele structurale ridicate, acești compuși au determinat îmbogățirea cu noi date și lărgirea teoriei generale a legăturii chimice în diferitele ei stadii de dezvoltare.

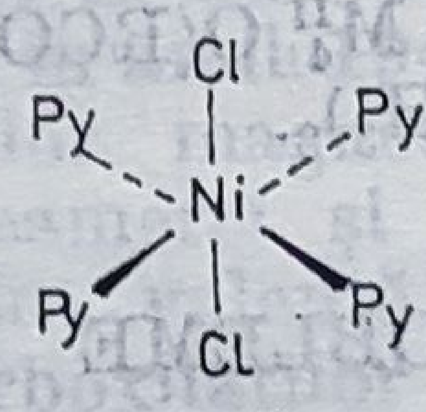
O asemenea revoluție în gîndirea chimiștilor anorganicieni a fost provocată de acumularea faptelor experimentale legate de sinteza și proprietățile combinațiilor complexe. De la primele combinații obținute la sfîrșitul secolului al XVIII-lea și, mai ales, în secolul XIX, de tipul $[M(NH_3)_6]X_n$, și pînă la cele cu structuri și proprietăți din cele mai neobișnuite pentru stadiul actual de dezvoltare a științei, chimia combinațiilor complexe a constituit unul din cele mai largi și fertile domenii de cercetare. Totodată, pe măsură ce erau înțelese noile aspecte structurale și de comportare ale acestor compuși, definirea termenului de *combinație complexă* a suferit reconsiderări succesive. Dincolo de aspectul pur semantic al problemei, trebuie precizat că termenul s-a modificat și s-a îmbogățit în semnificații odată cu dezvoltarea bazei experimentale și teoretice a domeniului.

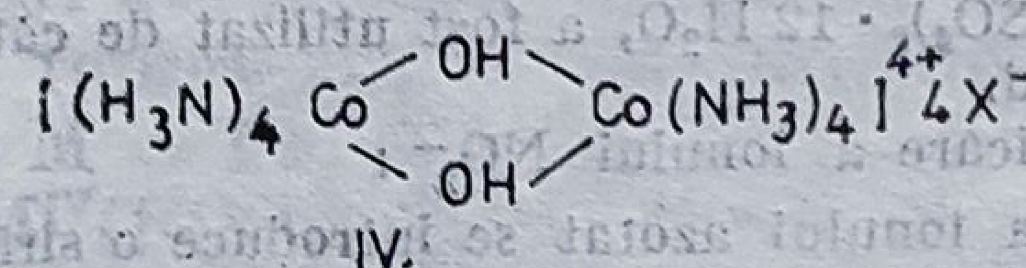
Așadar, ce sînt combinațiile complexe? iată, pentru început, cîteva exemple:

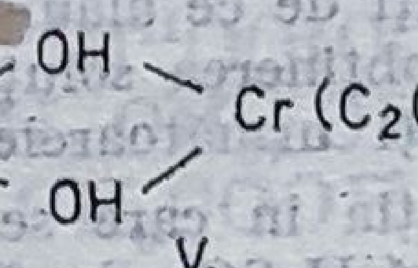


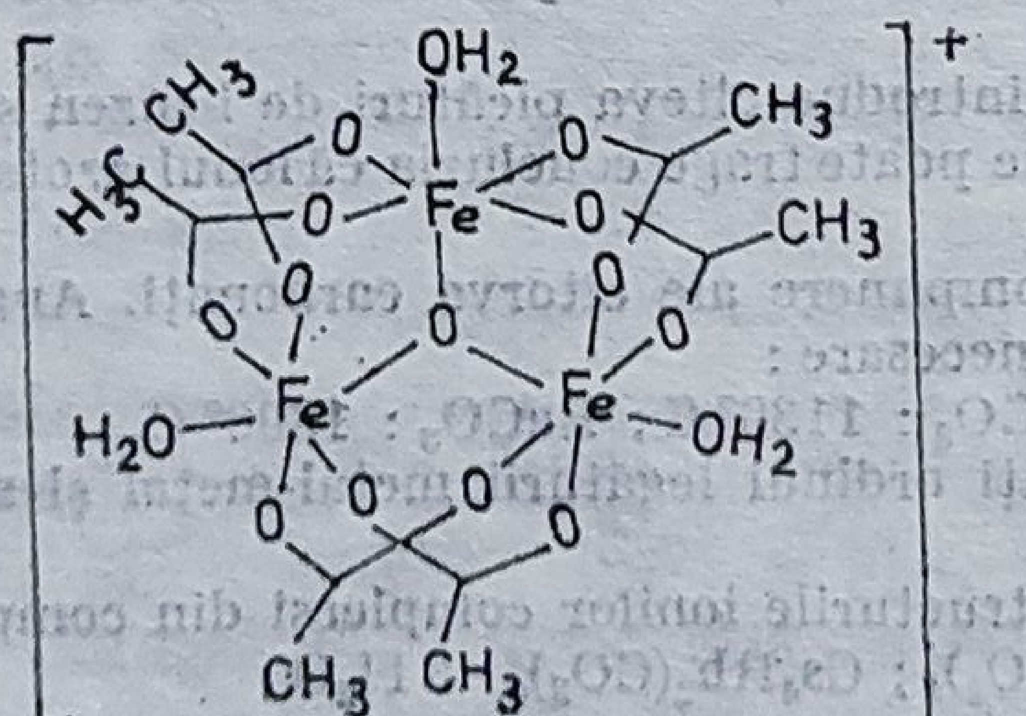


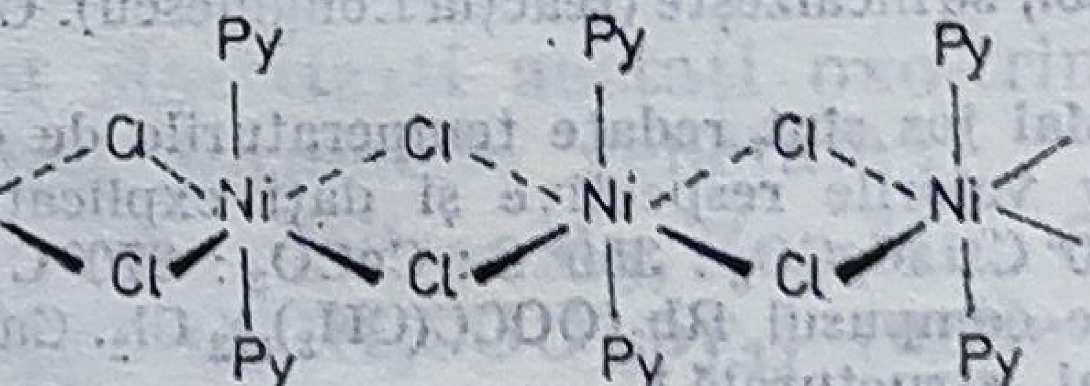
;

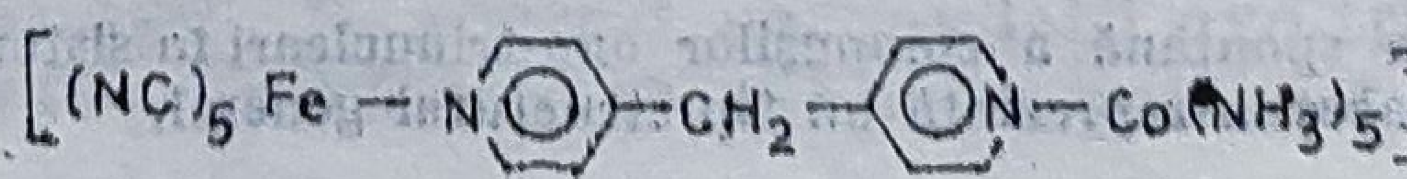








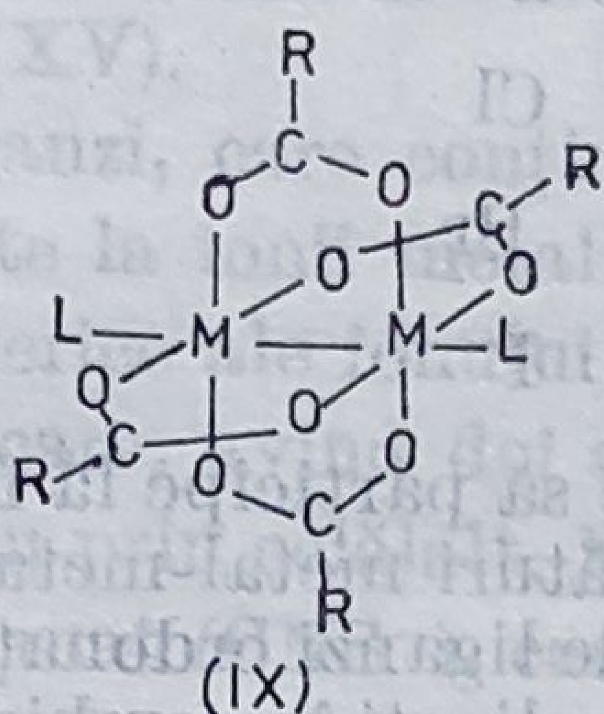




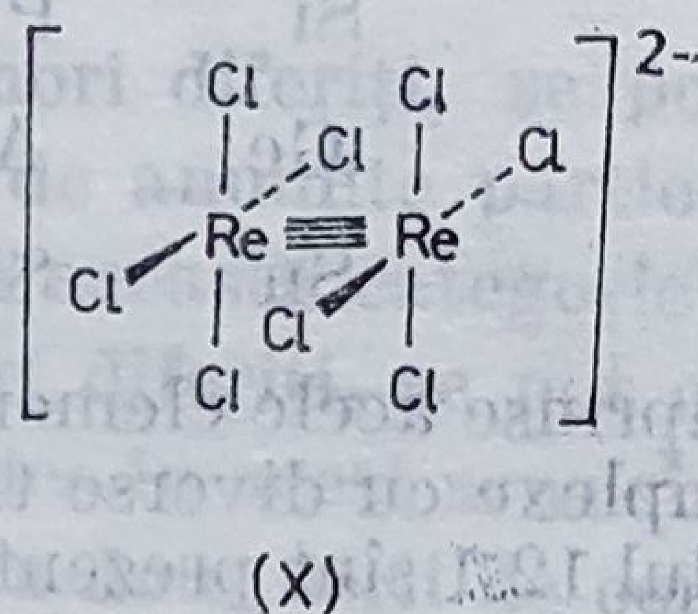
Prin urmare, combinațiile complexe sînt specii care conțin unul sau mai mulți ioni metalici (în acest din urmă caz, identici sau diferiți) înconjurați de un anumit număr de ioni sau molecule care poartă denumirea de *liganzi*. Numărul particulelor legate direct de ionul metalic central reprezintă *numărul de coordinare*, care are o importanță deosebită în întreaga stereochimie anorganică. Se consideră că, în general, speciile complexe își mențin individualitatea și în soluție.

Un salt similar în gîndirea chimiștilor anorganicieni a fost determinat de recunoașterea existenței compușilor cu legături metal-metal. Dacă o perioadă lungă de timp compușii de tipul Hg_2X_2 (X fiind un halogen) erau recunoscuți, dar considerați, totuși, drept cazuri izolate, în momentul de față s-a conturat un domeniu vast al combinațiilor complexe cu legături metal-metal (compuși de tip non-Wernerian), dezvoltat sub multiple aspecte experimentale și teoretice.

Sinteza și caracterizarea unui număr mare de asemenea combinații a permis punerea în evidență a unor tipuri structurale noi, cum ar fi acetații binucleari $M_2(CH_3COO)_4 \cdot 2\,L$(IX) (v. 11.5.1) sau a stimulat studiul legăturilor multiple metal-metal. Combinația $K_2[Re_2Cl_8]$ (X) este unul din cele mai reprezentative exemple pentru legăturile cvadruple metal-metal.



(IX)



(X)

Chimia combinațiilor complexe este considerată în momentul de față, ramură a *chimiei coordinative*; cealaltă ramură o constituie chimia compușilor metal-organici, caracterizați prin existența legăturilor directe metal-carbon. Chimia compușilor metal-organici este ilustrată, în general, de metale în stări de oxidare joase.

Legăturile metal-metal sînt întîlnite deja într-un mare număr de compuși metal-organici. De altfel, există un paralelism interesant între compușii metal-organici și cei cu legături metal-metal, formarea legăturilor metal-carbon și metal-metal fiind favorizată, în general, de aceiași factori; această analogie este ilustrată prin existența unor compuși similari în cele două clase:

M—C	M—M
$[Cl_2HCCr(H_2O)_5]^{2+}$	$[Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O]$
$K_3[CH_3Co(CN)_5]$	$K_6[Co_2(CN)_{10}]$
$CH_3Mn(CO)_5$	$Mn_2(CO)_{10}$
CH_3HgCl	Hg_2Cl_2

Studiul sistematic al stereochimiei combinațiilor complexe precum și al proprietăților spectrale și magnetice au constituit baza pe care s-au construit, de-a lungul timpului, teoriile legăturii chimice în aceste combinații.

12.1. LIGANZI

Privite din punctul de vedere al teoriei sistemelor, combinațiile complexe reprezintă o ilustrare a ceea ce se cheamă *sistem integrativ*, caracterizat prin apariția unor proprietăți noi, diferite de cele ale părților componente, respectiv ionul metalic și liganzii.

Liganzii, anionici sau molecule, determină o serie de particularități ale combinațiilor complexe : stereochimii, proprietăți optice și magnetice, reactivitate ; fără îndoială, un rol la fel de important revine, în acest sens, și ionului metalic, prin structura electronică sau prin dimensiuni. Înțelegerea rolului fiecăruia din cei doi parteneri constituie un pas important spre aprofundarea chimiei coordinative.

Prima condiție pe care trebuie să o îndeplinească o particulă pentru a funcționa ca ligand este ca aceasta să conțină cel puțin un atom cu o pereche de electroni neparticipanți prin care să se lege *direct* de ionul metalic. Rolul de atomi donori poate fi îndeplinit, în anumite molecule sau ioni, de elementele din grupele IV — VII A :

			H
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I

Nu au fost cuprinse acele elemente capabile să participe la formarea combinațiilor complexe cu diverse tipuri de legături metal-metal.

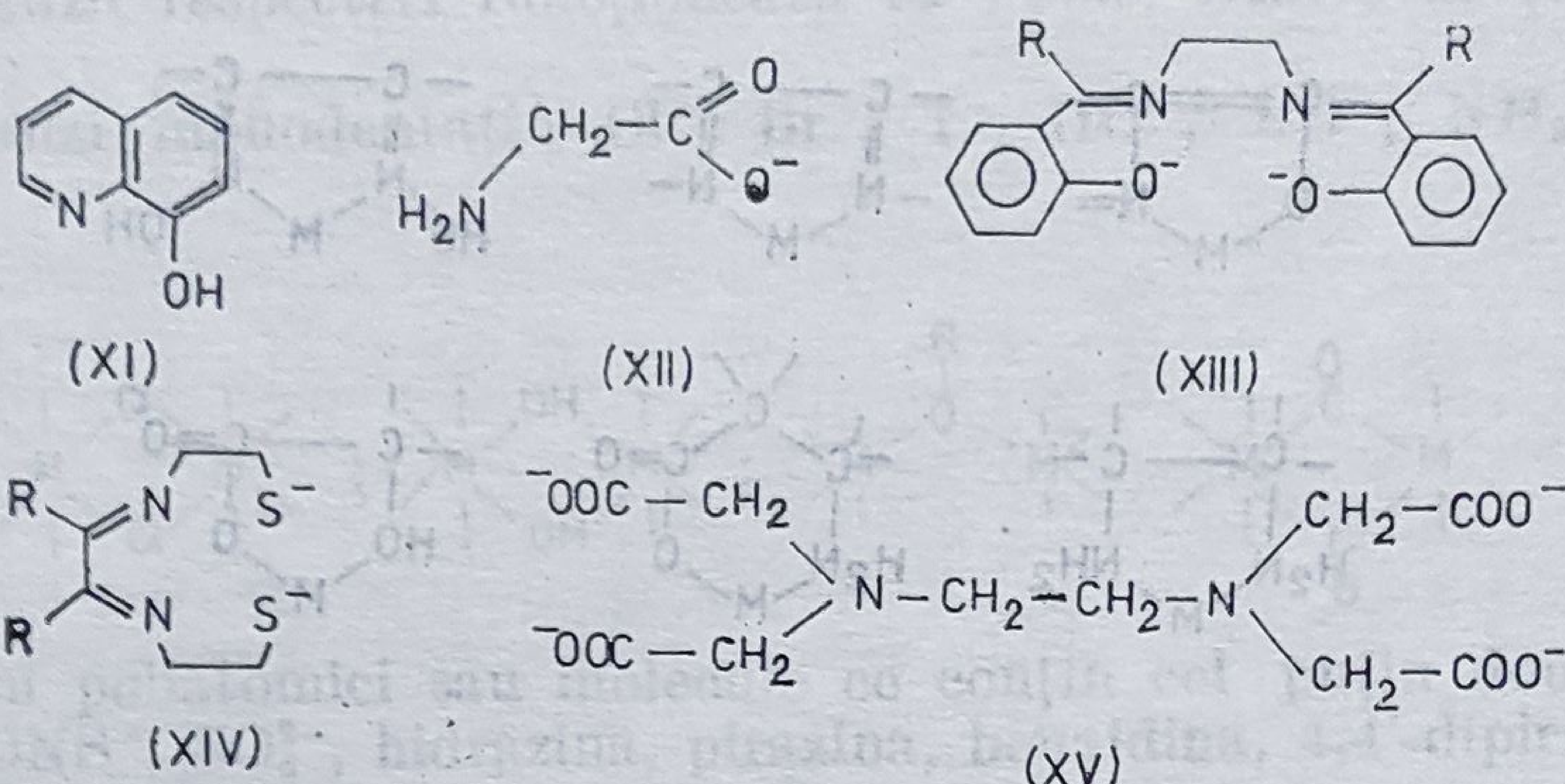
În tabelul 12.1 sînt prezentați o serie de liganzi ordonați după natura atomilor donori. În general, halogenii sînt implicați în combinații complexe

Tabelul 12.1. Exemple de liganzi clasificați după natura atomului donor

Atom donor	Exemple
C	CO, CN^-, R—NC
N	NH_3, C_5H_5N(Py), R—NH_2, H_2N—CH_2—CH_2—NH_2(en), N_2H_4, NCS^-, N_3^-, NO_2^-, 2,2′-dipiridil(dipy) 1,10-fenantrolină(phen), Ar—N=N—Ar
O	H_2O, R—OH, R—O—R, HO^-, R—COO^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, R_3PO, R_3AsO, ONO^-, CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3
P	R_3P, PX_3 (X = F, Cl, Br) $(C_6H_5)_2$ P—CH_2—CH_2—P$(C_6H_5)_2$
S	R_2S, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$R—S—CH_2—CH_2—S—R
As	R_3As, $AsCl_3$

sub formă de anioni X^- : $[FeF_6]^{3-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[MnBr_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[NiPy_4Cl_2]$ și încă foarte multe specii complexe (v. și 6.4). Diversitatea liganzilor crește și mai mult atunci cînd sînt prezente, simultan, mai multe

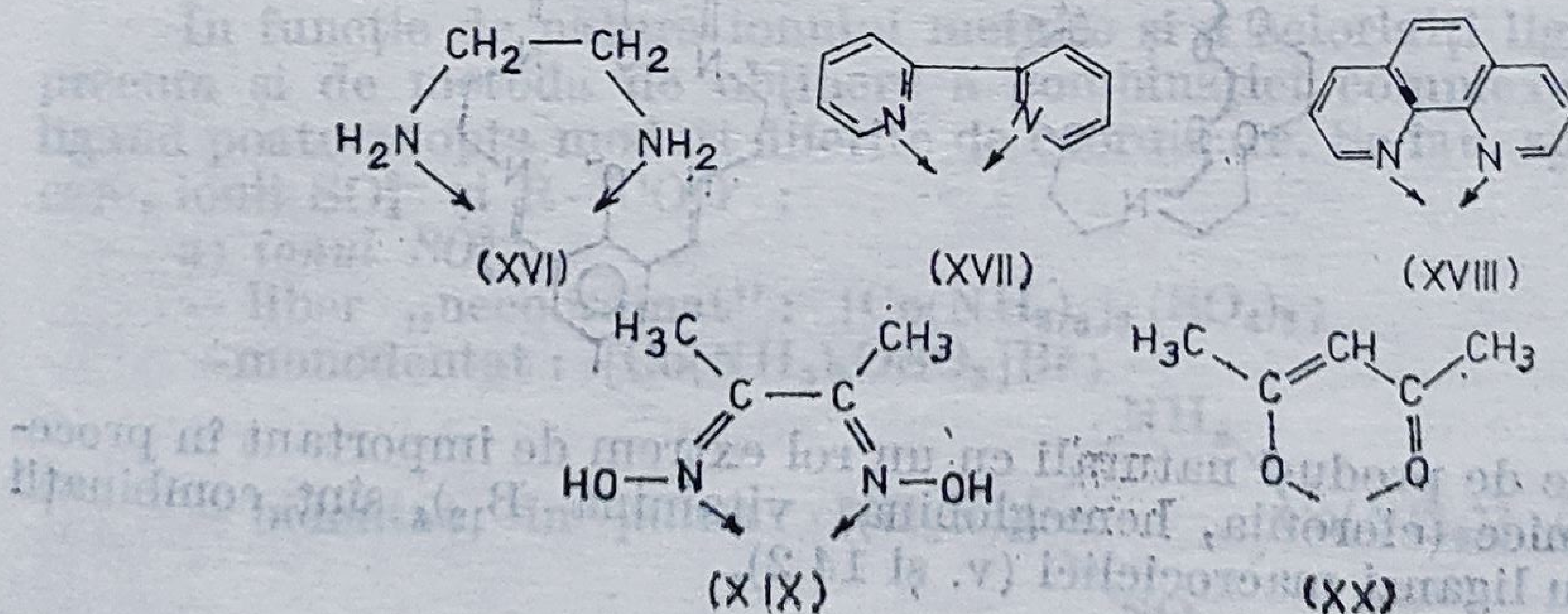
tipuri de atomi donori. Dintre numeroasele exemple existente, s-au selectat cîteva tipuri reprezentative :



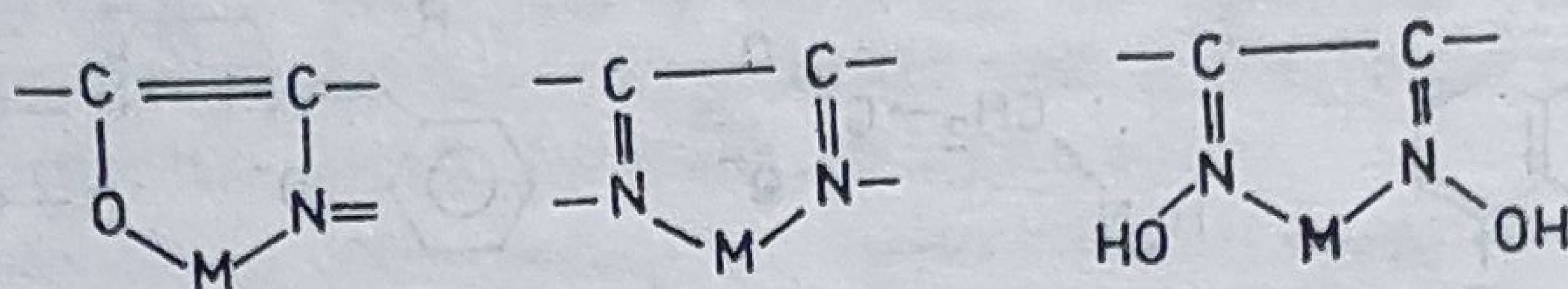
În funcţie de numărul atomilor donori, liganzii pot fi monodentaţi, bidentaţi şi, în general, polidentaţi. Astfel, liganzii cu structurile **XI** şi **XII** sînt bidentaţi, liganzii de tipul **XIII** şi **XIV** sînt tetradentaţi, în timp ce anionul acidului etilendiaminotetracetic (EDTA) este un ligand hexadentat (**XV**).

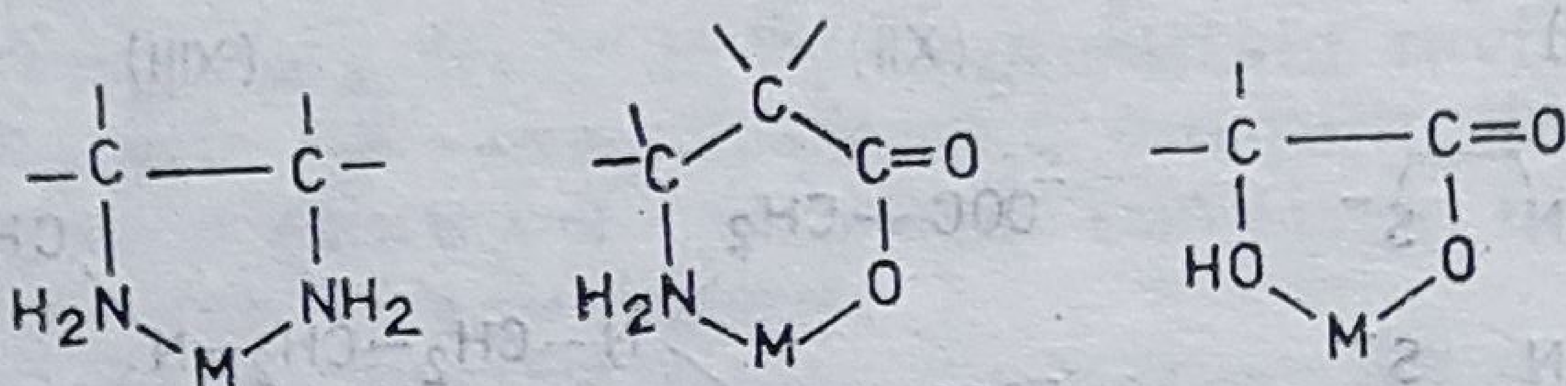
Unii liganzi, care conţin atomi donori diferiţi, se pot coordina în moduri diferite la ionii metalici, funcţie de anumite particularităţi electronice sau sterice ale ionului metalic. În această categorie intră liganzii ambidentaţi, care, avînd doi atomi donori diferiţi, se pot coordina printr-un atom sau prin celălalt. Exemple tipice în acest sens sînt ionii azotit (NO_2^-) şi tiocianat (CNS^-), care pot genera două serii de combinaţii complexe izomere (*izomerie de legătură*) : $M-NO_2$ (nitrocomplecşi) $M-ONO$ (nitrito-complecşi) ; $M-SCN$ (tiocianato-complecşi), $M-NCS$ (izotiocianato-complecşi).

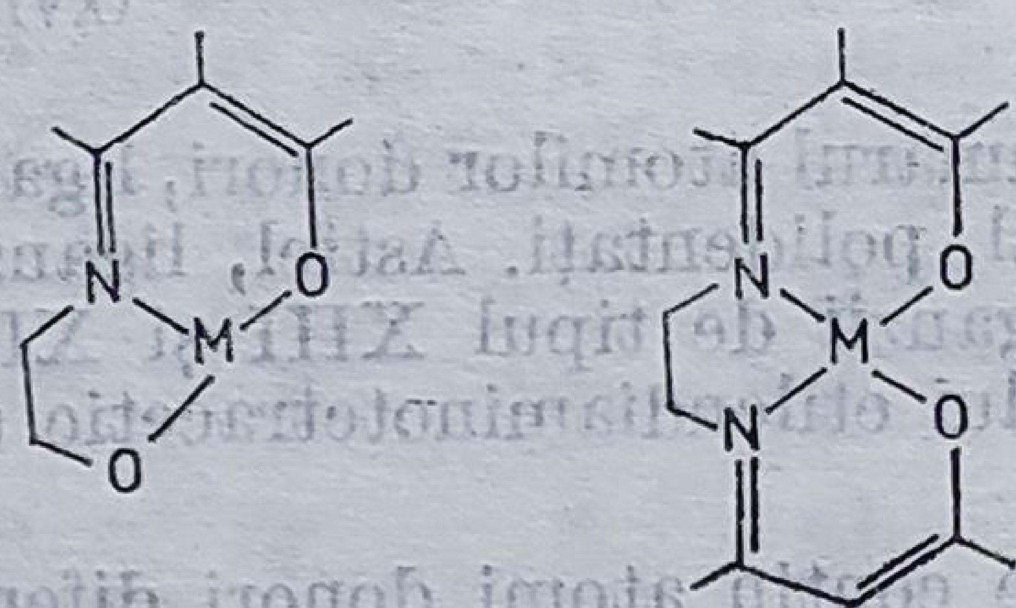
Din categoria liganzilor polidentaţi trebuie menţionaţi şi liganzii care, prin coordinare la ionul metalic, formează un heterociclu cu acesta, denumiţi liganzi chelatici ; speciile complexe respective poartă denumirea de chelaţi. Exemplele clasice de liganzi chelatici sînt etilendiamina (**XVI**), 2,2′-dipiridilul (**XVII**), 1,10-fenantrolina (**XVIII**), dimetilglioxima (**XIX**), acetilacetona (**XX**) :



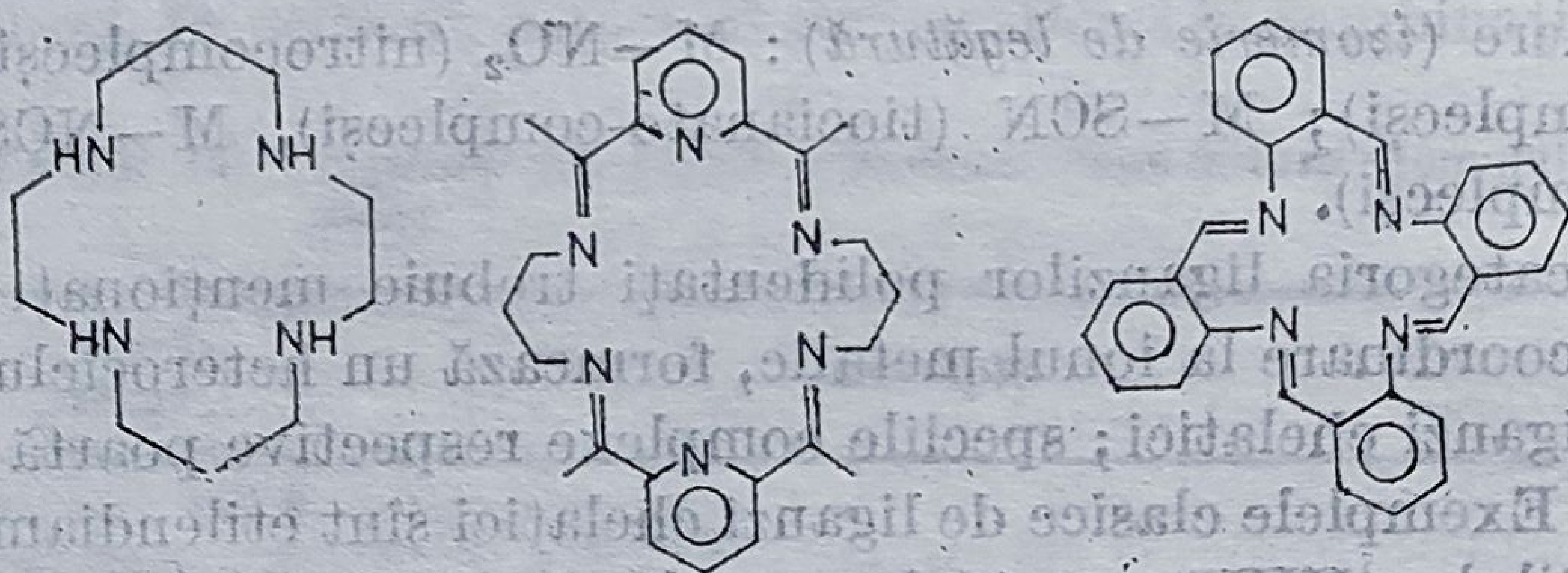
Este important de observat faptul că, prin chelare, se formează cicluri stabile de 5 sau 6 atomi. Cele mai frecvente cicluri chelate întîlnite în chimia coordinativă sînt indicate mai jos:

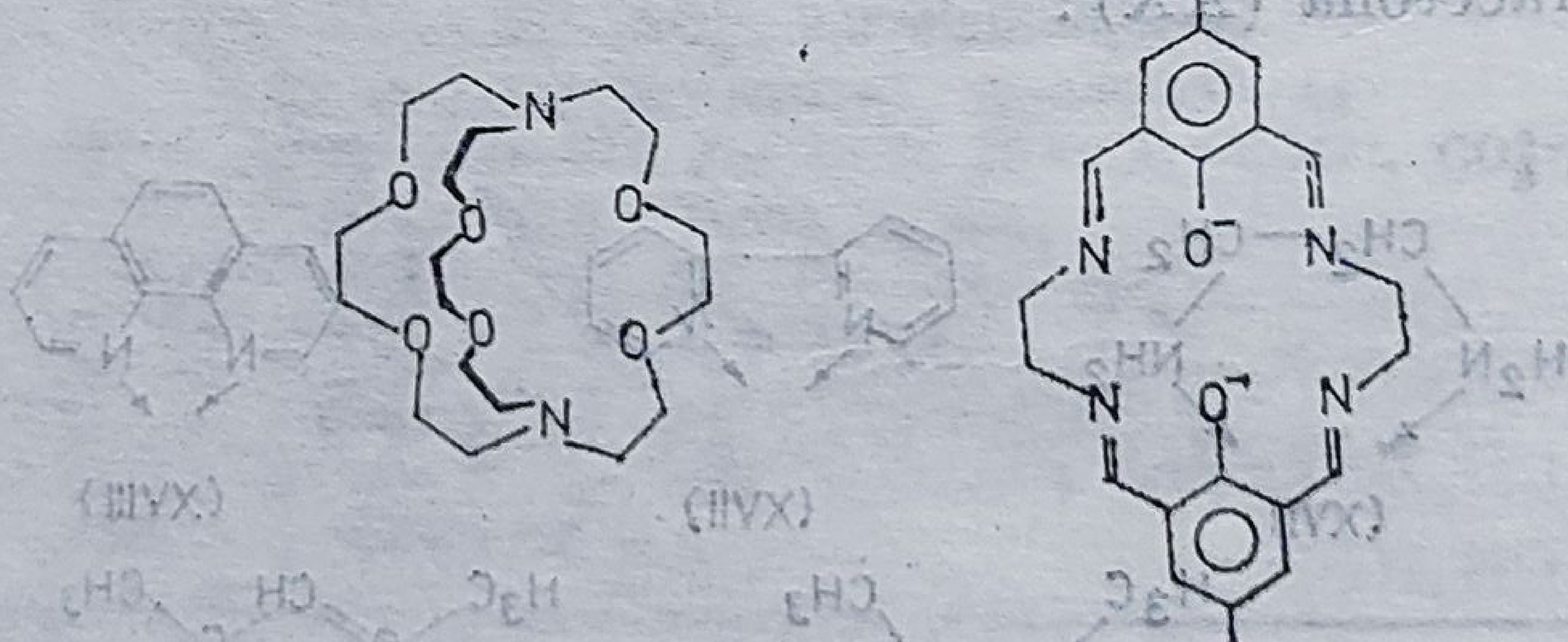






În ultimii 20 de ani au fost obținuți numeroși liganzi macrociclici constituind astfel unul dintre domeniile cele mai interesante și dinamice ale chimiei coordinative moderne. Cîteva dintre cele mai reprezentative exemple, de astfel de liganzi, sînt prezentate mai jos:

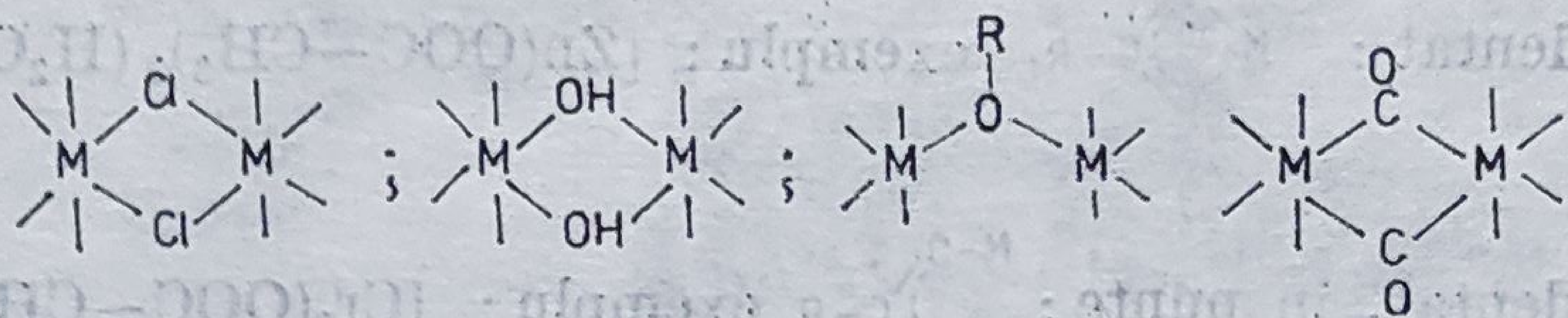




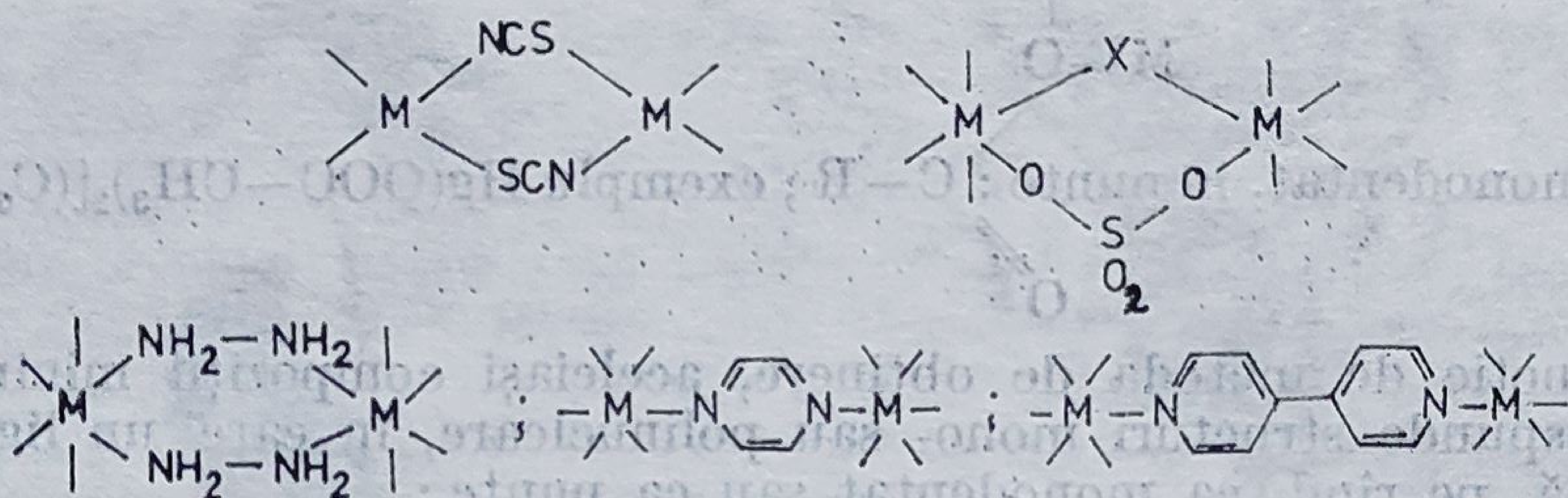
O serie de produși naturali cu un rol extrem de important în procesele biochimice (clorofila, hemoglobina, vitamina B_{12}), sînt combinații complexe cu liganzi macrociclici (v. și 14.2).

Alți liganzi prezintă proprietatea de a se combina simultan la doi sau mai mulți ioni metalici, generînd combinații complexe polinucleare, în care liganzii respectivi funcționează ca *punte*. Dintre aceștia pot fi menționați :

— liganzi monodentați : Cl^-, Br^-, I^-, HO^-, RO^-, NH_2^-, NH^{2-}, H^-, CO :

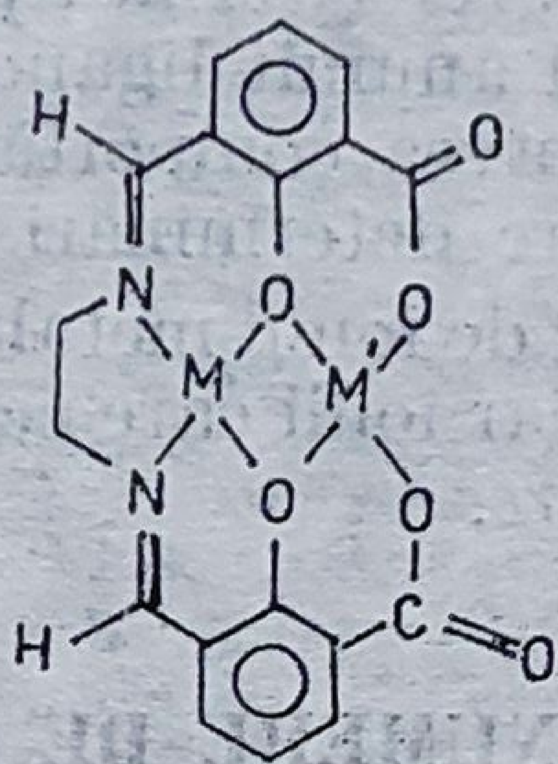


— ioni poliatomici sau molecule ce conțin cel puțin două centre donoare : CNS^-, SO_4^{2-}, hidrazina, pirazina, benzidina, 4,4′-dipiridil :



După cum se observă, în cazul ligandului 4,4′-dipiridil rolul de punte este favorizat de poziția relativă a atomilor donori (comparați cu ligandul 2,2′-dipiridil !).

Se cunosc, de asemenea, numeroși liganzi organici care, prin numărul atomilor donori sau prin stereochimia ciclurilor realizabile impun formarea de combinații complexe polinucleare :

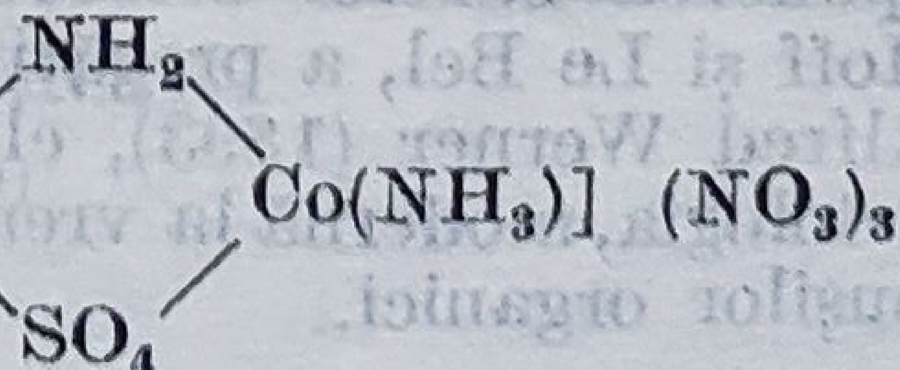


În funcție de natura ionului metalic și a celorlalți liganzi prezenți precum și de metoda de obținere a combinației complexe, un anumit ligand poate adopta moduri diferite de coordinare. Se iau, spre exemplificare, ionii SO_4^{2-} și $R-COO^-$:

a) *ionul* SO_4^{2-}

— liber „necoordinat" : $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$;

— monodentat : $[Co(NH_3)_5OSO_3]Br$;

— bidentat, în punte : $[(H_3N)_4Co$  $Co(NH_3)]$ $(NO_3)_3$

b) *ionul R—COO⁻*

— liber, „necoordinat": $R—COO^-Na^+$

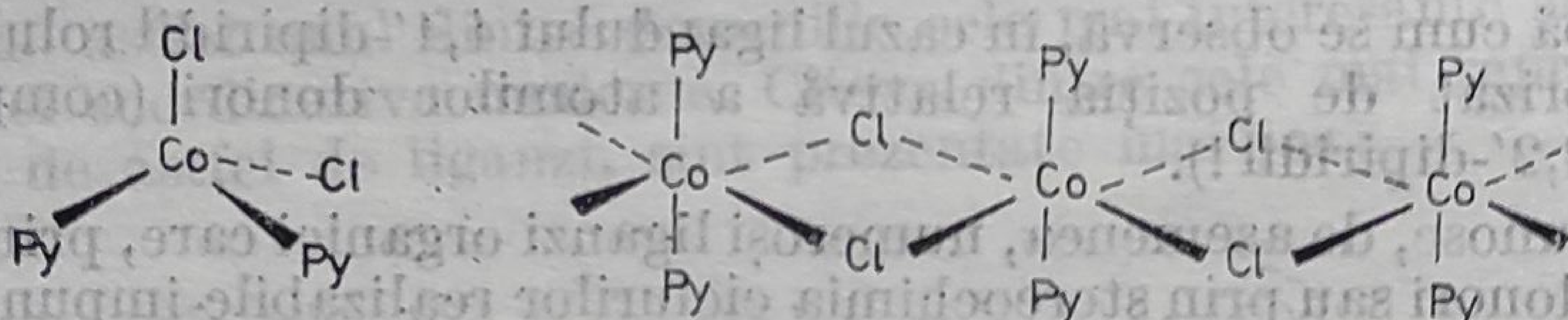
— monodentat: $\begin{matrix} M-O \\ O \end{matrix} \rangle C-R$; exemplu: $[(C_6H_5)_3Sb(OOC-CH_3)_2]$

— bidentat: $M \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle C-R$; exemplu: $[Zn(OOC-CH_3)_2(H_2O)_2]$

— bidentat, în punte: $\begin{matrix} M-O \\ M-O \end{matrix} \rangle C-R$; exemplu: $[Cr_2(OOC-CH_3)_4(H_2O)_2]$

—monodentat, în punte: $\begin{matrix} M \\ | \\ M-O \end{matrix} \setminus C-R$, $C=O$; exemplu $Hg(OOC-CH_3)_2[(C_6H_{11})_3P]$

Funcţie de metoda de obţinere, aceleiaşi compoziţii minimale îi pot corespunde structuri mono- sau polinucleare, în care un ligand se comportă, pe rînd, ca monodentat sau ca punte:



Cele prezentate mai sus, referitor la tipurile de liganzi, atrag atenţia asupra faptului că rolul unui anumit ligand poate fi prevăzut dar şi că, de multe ori, un ligand poate avea comportări mai puţin obişnuite, pentru evidenţierea lor fiind necesare determinări experimentale mai complexe.

Particulele legate direct de ionul metalic, liganzii, formează împreună cu acesta *sfera de coordinare* iar ionii care echilibrează sarcina speciei complexe constituie *sfera de ionizare*.

12.2. GEOMETRII ŞI NUMERE DE COORDINARE. TEORIA LUI WERNER

Pînă către sfîrşitul secolului XIX se obţinuseră numeroase combinaţii complexe; acumularea unui bogat material faptic în acest domeniu a stimulat tratări de ordin teoretic, fără însă a se ajunge la o teorie coerentă care să explice existenţa sau izomeria combinaţiilor complexe. Pe de altă parte, punerea bazelor stereochimiei organice în anul 1874, de către van't Hoff şi Le Bel, a pregătit terenul elaborării teoriei coordinaţiei de către Alfred Werner (1893), el însuşi organician la origine, familiarizat cu metodologia, modernă la vremea aceea, de abordare a structurii spaţiale a compuşilor organici.

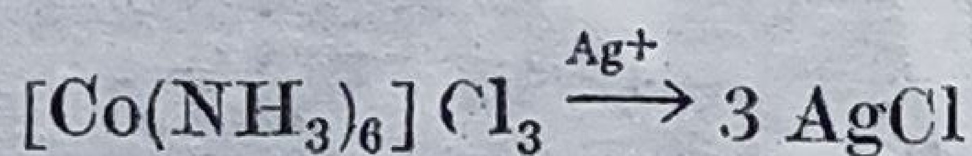


ALFRED WERNER
(1866—1919)

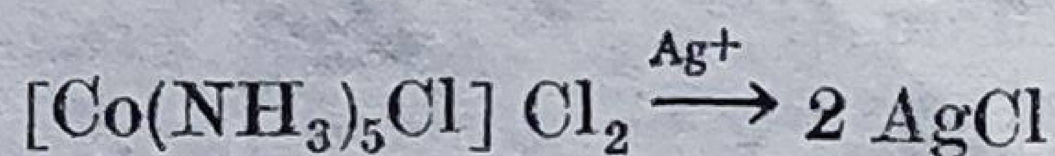
În elaborarea teoriei coordinației, Werner a pornit de la convingerea că teoria clasică a valenței, în limitele căreia se încercase, fără succes, „înghesuirea'' combinațiilor complexe, nu este exhaustivă și, prin urmare, nici infailibilă. Primul pas gigantic făcut de Werner spre revoluționarea modului de gîndire din epocă a fost lărgirea conceptului clasic de valență, prin introducerea noțiunii de *valență secundară*.

Prin valență principală Werner înțelegea acea manifestare a afinității chimice care conduce la formarea combinațiilor simple (așa-numitele combinații de ordinul întîi); așadar, noțiunea de valență principală coincidea cu noțiunea obișnuită de valență. Valența secundară, în concepția lui Werner, întrunea acele manifestări ale afinității chimice care conduc la formarea combinațiilor de ordin superior, adică la unirea unor molecule cu existență independentă. Saturarea forțelor de valență secundară constituia, după Werner, cauza existenței și formării combinațiilor complexe : prin forțele de valență secundară se pot uni între ele molecule de amoniac sau apă cu „molecule'' de săruri sau „molecule'' de săruri între ele pentru a forma amoniacați, hidrați sau săruri duble. Astfel, pentru combinațiile complexe formulate anterior $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$, $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe(CN)_2 \cdot 4\,KCN$, teoria lui Werner introduce formulările $[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$. În terminologia modernă, *valența principală corespunde stării de oxidare a metalului central iar valența secundară numărului său de coordinare.*

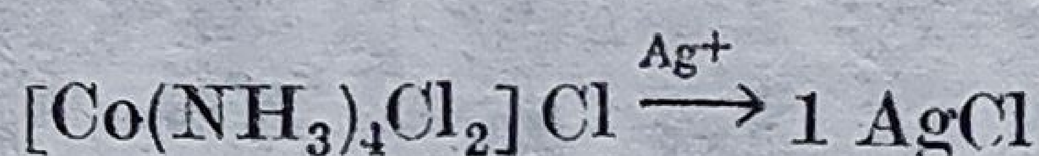
În contextul teoriei coordinației, a devenit posibilă explicarea comportării în soluție a combinațiilor complexe atît din punctul de vedere al conductibilității lor electrice cît și al diferenței de reactivitate observate între ionii din sfera de coordinare și cei din sfera de ionizare. Particulele din sfera de coordinare, mai puternic legate de ionul metalic, pierd o mare parte din proprietățile care le sînt caracteristice în stare liberă; ionii care se găsesc în afara sferei de coordinare sînt disociați în solvenți polari, putînd fi precipitați cu anumiți ioni, în condițiile în care sfera de coordinare nu este modificată, de exemplu :



$$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3 \xrightarrow{Ag^+} 3\,AgCl$$



$$[Co(NH_3)_5Cl]\,Cl_2 \xrightarrow{Ag^+} 2\,AgCl$$



$$[Co(NH_3)_4Cl_2]\,Cl \xrightarrow{Ag^+} 1\,AgCl$$

Totodată, pe baza măsurărilor de conductivitate electrică molară, Werner și Miolati au determinat numărul de ioni în care disociază o combinație complexă. În figura 12.1 este reprezentată o astfel de diagramă, devenită clasică, pentru o serie de combinații complexe ale platinei tetravalente.

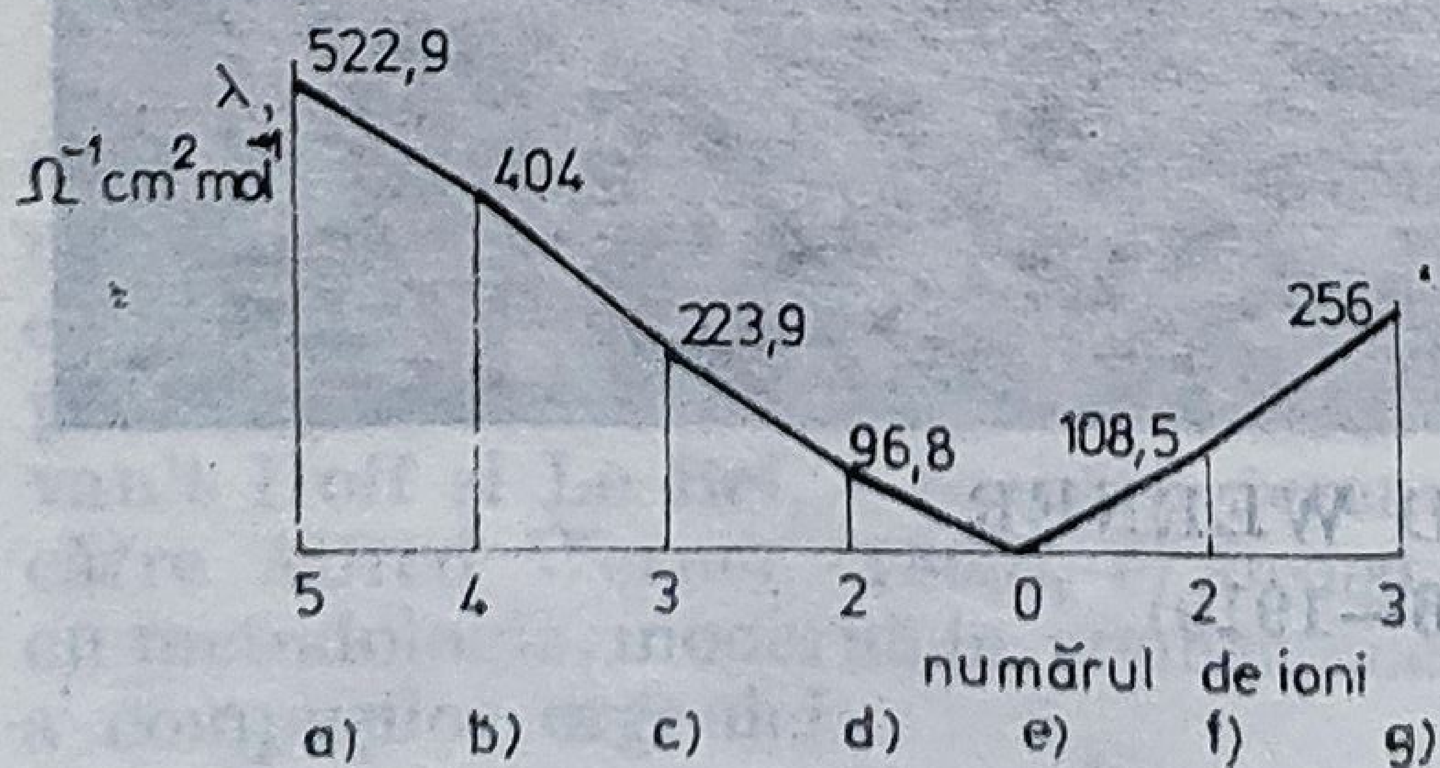
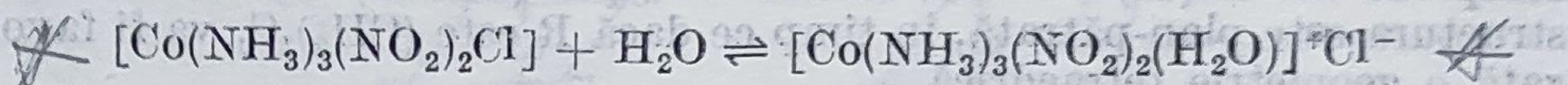


Figura 12.1. — Dependența conductivității electrice molare (λ) de numărul ionilor în care disociază combinațiile complexe ale Pt(IV). a) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$; c) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; d) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$; e) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; f) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$; g) $K_2[PtCl_6]$.

Măsurările de conductivitate electrică molară s-au impus, pînă în zilele noastre, ca tehnică experimentală larg utilizată în studiul combinaţiilor complexe. Uneori, însă, numărul de ioni determinaţi experimental nu coincide cu cel prevăzut teoretic, datorită intervenţiei moleculelor solventului în procesul de coordinare. Astfel, combinaţia $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$, care ar trebui să fie de tip neelectrolit, prezintă în soluţie apoasă o conductibilitate corespunzătoare unui electrolit 1 : 1. Explicaţia acestei comportări constă în substituirea unui ion din sfera de coordinare de către o moleculă de apă:



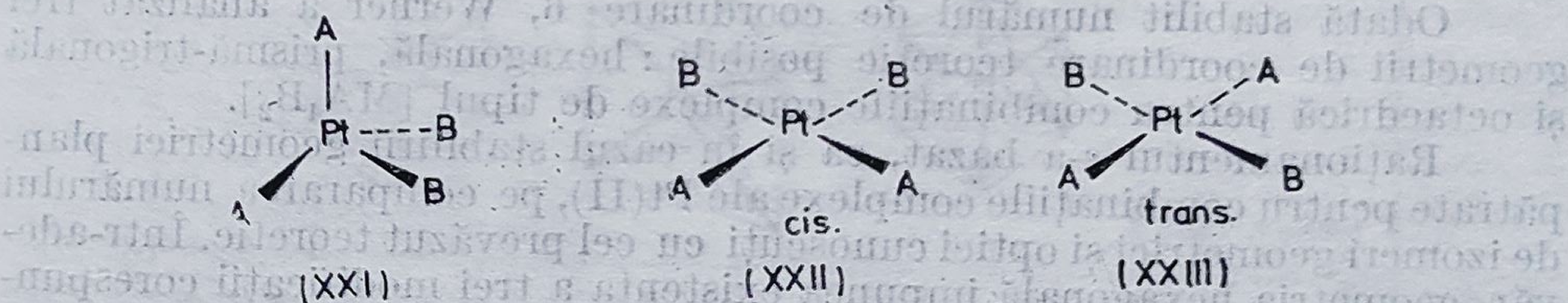
$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl] + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_3(NO_2)_2(H_2O)]^+Cl^-$$

Această interpretare este confirmată de faptul că, în condiţiile în care reacţia de acvatizare este mult încetinită, de exemplu la 0° C, conductibilitatea este foarte scăzută.

Cel de al doilea pas important făcut de Werner a constat în ideea că *valenţele secundare sînt dirijate în spaţiu*, punînd astfel *bazele stereochimiei anorganice*. În felul acesta, Wernar a introdus modelele spaţiale în chimia anorganică, dovedind structurile multor combinaţii complexe, structuri confirmate ulterior prin metode fizice; a fost explicat, totodată, fenomenul de izomerie observat la unele combinaţii complexe.

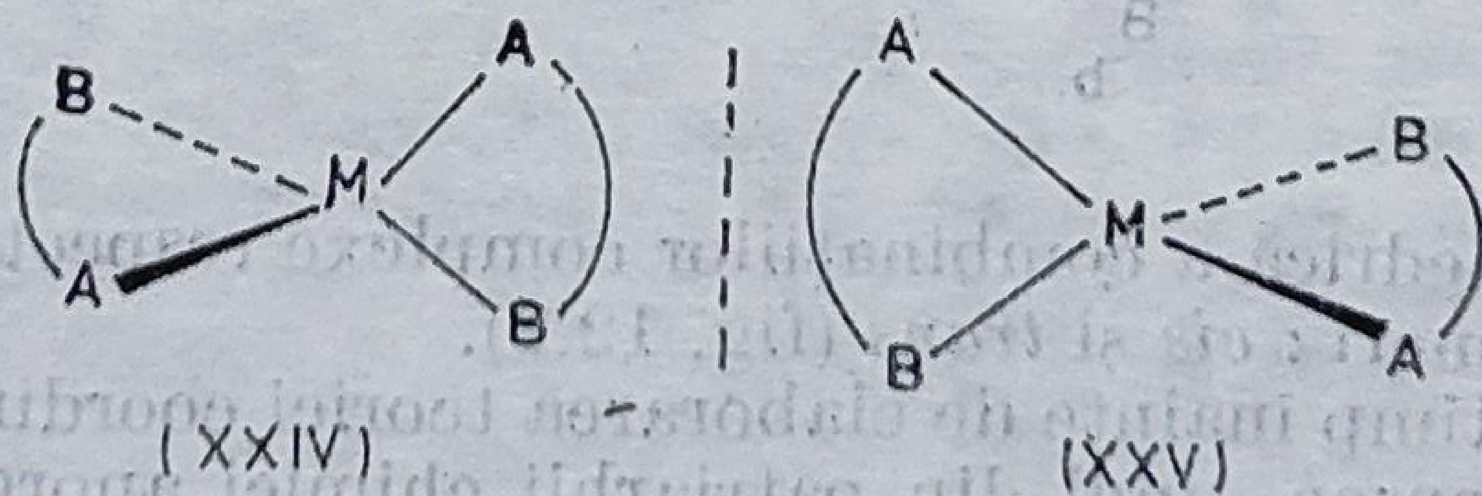
Werner a stabilit geometria corespunzătoare unui anumit număr de coordinare prin compararea numărului de izomeri (geometrici şi optici) cunoscuţi pentru o combinaţie dată cu numărul celor prevăzuţi teoretic, pe baza modelelor spaţiale propuse.

Numărul de coordinare 4. Pentru combinaţiile complexe de tipul $[Pt(II)A_2B_2]$ se cunosc doi izomeri. Dacă liganzii ar fi dispuşi în vîrfurile unui tetraedru regulat, atunci, pe baza modelului tetraedric, este de prevăzut o singură modificaţie (XXI); admiţînd o structură plan-pătrată a combinaţiei complexe, sînt posibile două structuri: *cis* (XXII) şi *trans* (XXIII).

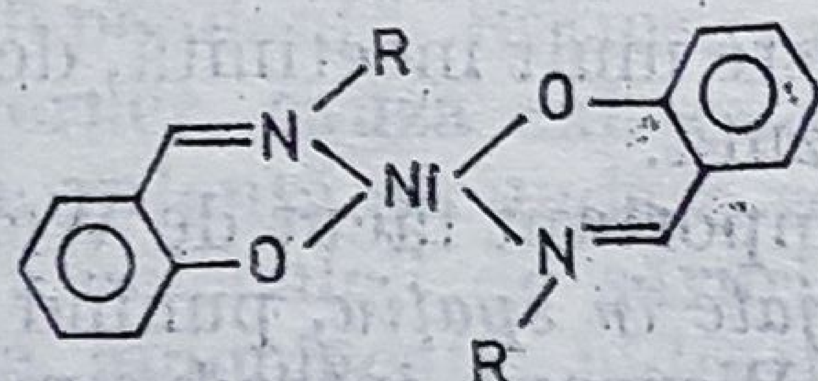


Cum pentru combinaţia $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ erau cunoscute două modificaţii, s-a atribuit combinaţiilor respective o structură plan-pătrată.

Sinteza unor compuşi ai paladiului (II) şi platinei (II) de tipul $[M(AB)_2]$, unde (AB) este un ligand bidentat, a adus confirmări suplimentare structurii plan-pătrate întrucît numai modelul tetraedric prevede, în acest caz, existenţa a doi izomeri optici (XXIV, XXV), care însă nu au fost evidenţiaţi în cazul celor două metale nici de către Werner şi nici mai tîrziu.



Numărul de coordinare 4 și geometria plan-pătrată sînt caracteristice combinațiilor complexe ale Pt(II), Pd(II), Au(III), Ag(II), Rh(I), Ir(I) ca și unor combinații complexe ale Ni(II) și Cu(II), care însă pot forma și combinații complexe cu structură tetraedrică. În aceste cazuri, devierile de la geometria plan-pătrată, respectiv alegerea unei structuri tetraedrice, sînt, de cele mai multe ori, determinate de considerente de ordin steric, adică din necesitatea de a diminua repulsia între liganzii sau substituienții voluminoși din molecula ligandului. Fie combinațiile complexe ale Ni(II) cu baze Schiff de tipul (XXVI). Dacă $R = CH_3$, structura este plan-pătrată, în timp ce dacă R este $(CH_3)_3C$, va fi favorizată o geometrie tetraedrică.



Există, pe de altă parte, numeroși ioni metalici cărora, pentru numărul de coordinare 4, le este caracteristică o configurație tetraedrică: Cu(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Co(II), Ni(0). Primele dovezi în acest sens le-au adus compuși ai Be(II) și B(III), de tipul $[M(AB)_2]$, caracterizați prin activitate optică.

Factorii care determină alegerea unei stereochimii plan-pătrate sau tetraedrice depind de natura ligandului — prin efecte electronice și sterice — și, în egală măsură, de natura ionului metalic.

Numărul de coordinare 6. Unul din cele mai mari succese ale teoriei coordinației a fost dovedirea structurii octaedrice a ionilor metalici hexacoordinați.

Odată stabilit numărul de coordinare 6, Werner a analizat trei geometrii de coordinare teoretic posibile: hexagonală, prismă-trigonală și octaedrică pentru combinațiile complexe de tipul $[MA_4B_2]$.

Raționamentul s-a bazat, ca și în cazul stabilirii geometriei plan-pătrate pentru combinațiile complexe ale Pt(II), pe compararea numărului de izomeri geometrici și optici cunoscuți cu cel prevăzut teoretic. Într-adevăr, geometria hexagonală impunea existența a trei modificații corespunzătoare izomerilor *orto*, *meta* și *para* ai derivaților disubstituiți ai benzenului, aceeași previziune decurgînd și din modelul prismă-trigonală;

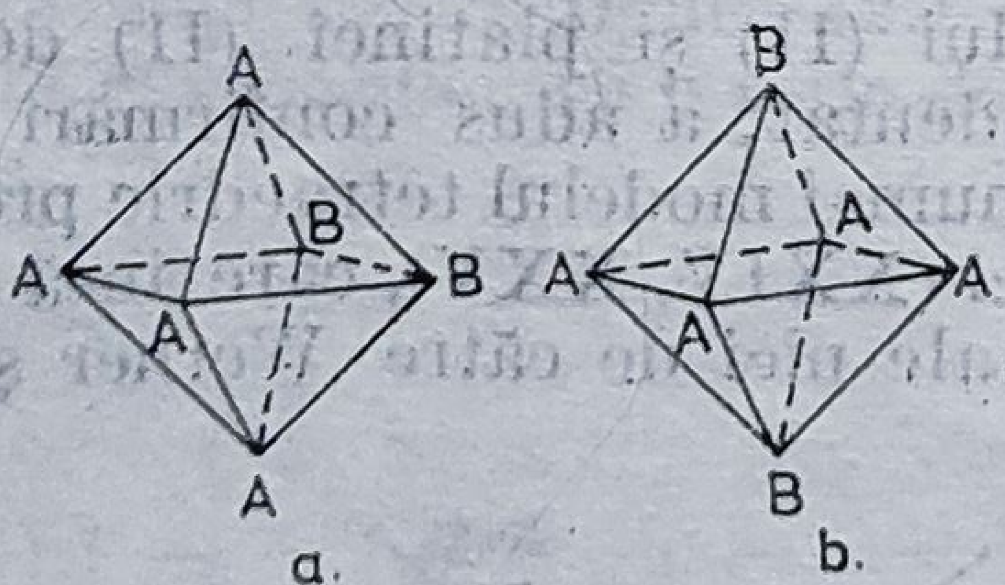
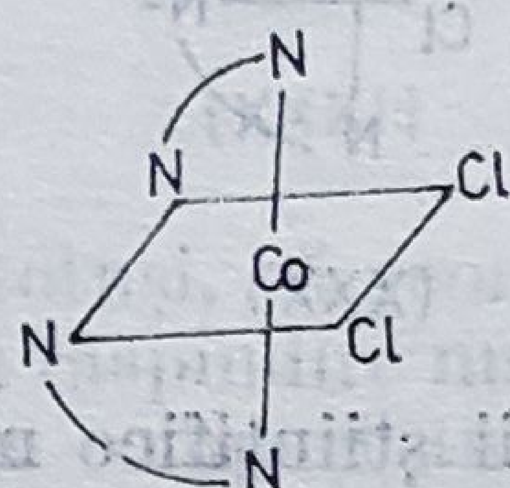


Figura 12.2. — Configurațiile izomerilor geometrici corespunzători formulei MA_4B_2: a) *cis*; b) *trans*.

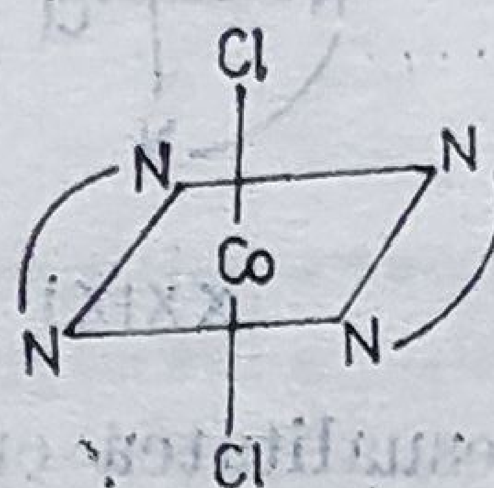
o configurație octaedrică a combinațiilor complexe respective nu admitea însă, decît doi izomeri: *cis* și *trans* (fig. 12.2).

Nu cu mult timp înainte de elaborarea teoriei coordinației, chimistul danez S. M. Jørgensen, unul din patriarhii chimiei anorganice clasice și

adversar al teoriei lui Werner, obţinuse două combinaţii complexe ale cobaltului (III) cu clor şi etilendiamină, avînd, ambele, aceeaşi compoziţie dar culori diferite : una de culoare violet (*violeo*-sare), cealaltă de culoare verde (*prazeo*-sare). Aceste combinaţii complexe reprezentau, după Werner, cei doi izomeri geometrici posibili corespunzători compoziţiei $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ (**XXVII**) şi (**XXVIII**) :



(XXVII)



(XXVIII)

Alţi doi compuşi izomeri cu rol important, în confirmarea teoriei coordinaţiei, au fost cei corespunzători compoziţiei $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$: izomerul *trans*, *croceo*-sarea (denumire datorată culorii galbene) şi respectiv izomerul *cis*, *flavo*-sarea (după numele latinesc al culorii galbene-cafenii) ; primul fusese obţinut în 1875 (Gibbs) iar cel de al doilea de către S. M. Jørgensen, în 1894...

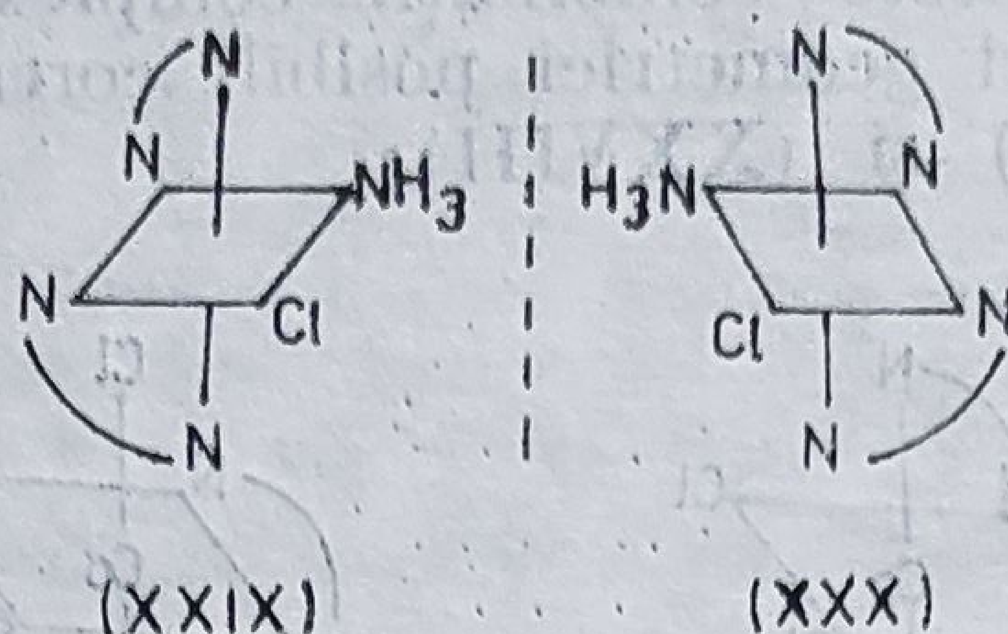
În tabelul 12.2 sînt prezentate numerele de izomeri geometrici prevăzute şi evidenţiate experimental în cazul celor trei geometrii propuse, pentru combinaţii complexe de tipul $[MA_5B]$, $[MA_4B_2]$, $[MA_3B_3]$.

Tabelul 12.2
Numărul izomerilor geometrici în diferite geometrii de coordinare

	M (hexagon)	M (prismă trigonală)	M (octaedru)	Experimental
MA_5B	1	1	1	1
MA_4B_2	3	3	2	2
MA_3B_3	3	3	2	2

Ajuns în acest punct, Werner a observat că faptul de a nu fi putut izola un al treilea izomer geometric nu era concludent, întrucît nu astfel se dovedea inexistenţa sa (*Negativa non sunt probanda*). Acesta ar fi putut fi mai puţin stabil sau mai greu de obţinut. De aceea, Werner a căutat confirmări suplimentare teoriei sale. Pe baza proprietăţii unor combinaţii complexe de a prezenta activitate optică, modelele hexagonale şi prismă trigonală au fost abandonate în favoarea celui octaedric. După 18 ani de la elaborarea teoriei coordinaţiei, în 1911, Werner realizează prima scindare în antipozi optici, pentru combinaţia *cis*-$[Coen_2(NH_3)Cl]X_2$.

Structurile celor doi enantiomeri sînt reprezentate prin formulele (**XXIX, XXX**):



Dacă în procesualitatea cunoașterii științifice multe teorii au fost abandonate definitiv, teoria lui Werner, în liniile ei generale, a rămas valabilă pînă în zilele noastre; ea a depășit cu mult epoca în care a fost formulată, în condițiile în care nu se știa mai nimic despre structura atomului (electronul avea să fie descoperit în 1897, la patru ani după elaborarea teoriei coordinației). Dezvoltarea ulterioară a mecanicii cuantice a furnizat chimiștilor elementele fundamentării teoriei chimice și a fost în măsură să ofere o justificare noțiunilor de bază introduse de Werner: valența secundară și numărul de coordinare.

Perenitatea operei științifice a lui Alfred Werner, încununată cu Premiul Nobel în 1913, trebuie atribuită și numărului imens de combinații complexe obținute și caracterizate; prin școala sa, au fost inițiate domenii de cercetare continuate și azi, din perspectiva teoriilor moderne și a unor tehnici experimentale avansate.

Prin studiile sale, Werner trebuie considerat un clasic, în sens goethean, al chimiei coordinative, opera sa fiind un *model* pentru generațiile ulterioare de chimiști.

Activitatea științifică a școlii lui Werner a marcat profund o lungă etapă din istoria chimiei anorganice; prin caracterul ei monumental, lăsa impresia că, sub aspect fundamental, nu se mai putea face nimic în domeniu ... Progresele chimiei fizice, cu toate ramurile ei, apariția mijloacelor de investigare moderne au deschis noi căi pentru studiul multilateral al formării, stabilității și structurii combinațiilor complexe.

Au fost evidențiate, astfel, pentru multe combinații complexe devieri de la simetria riguros octaedrică (O_h), rezultate prin distorsiuni trigonale (grup de simetrie D_{3d}) sau prin distorsiuni tetragonale (grup de simetrie D_{4h}) (fig. 12.3).

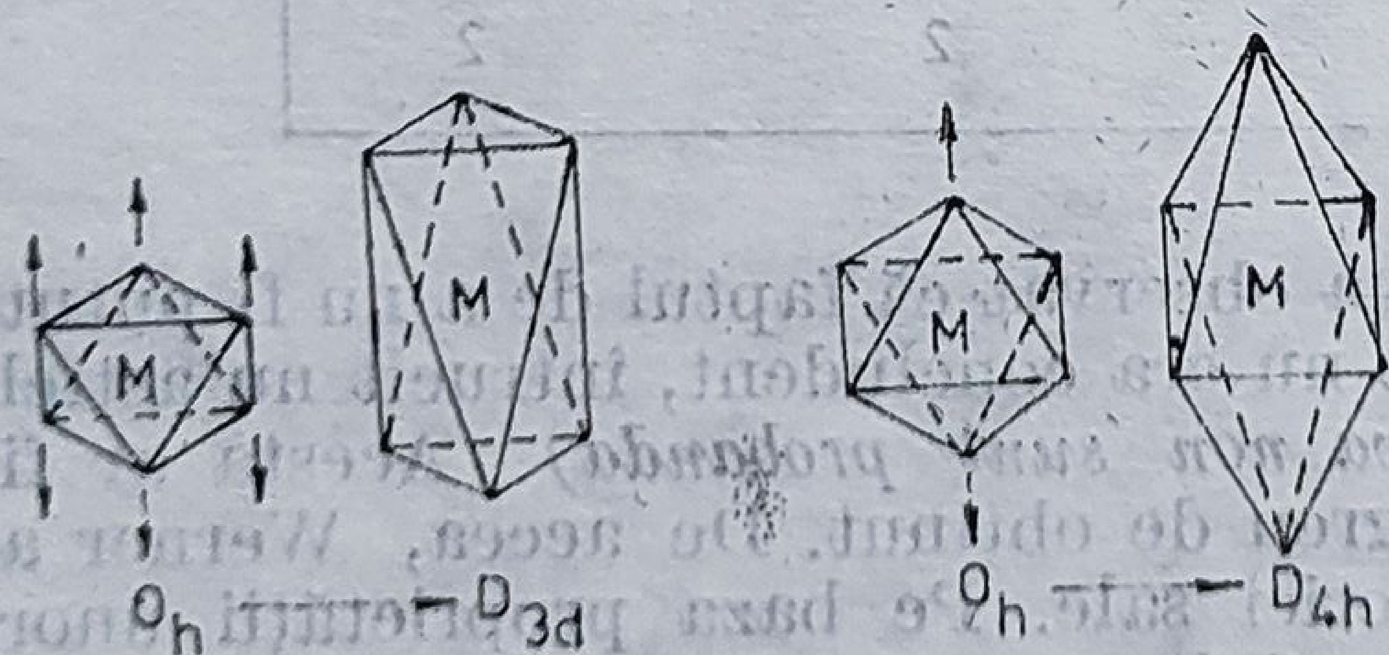
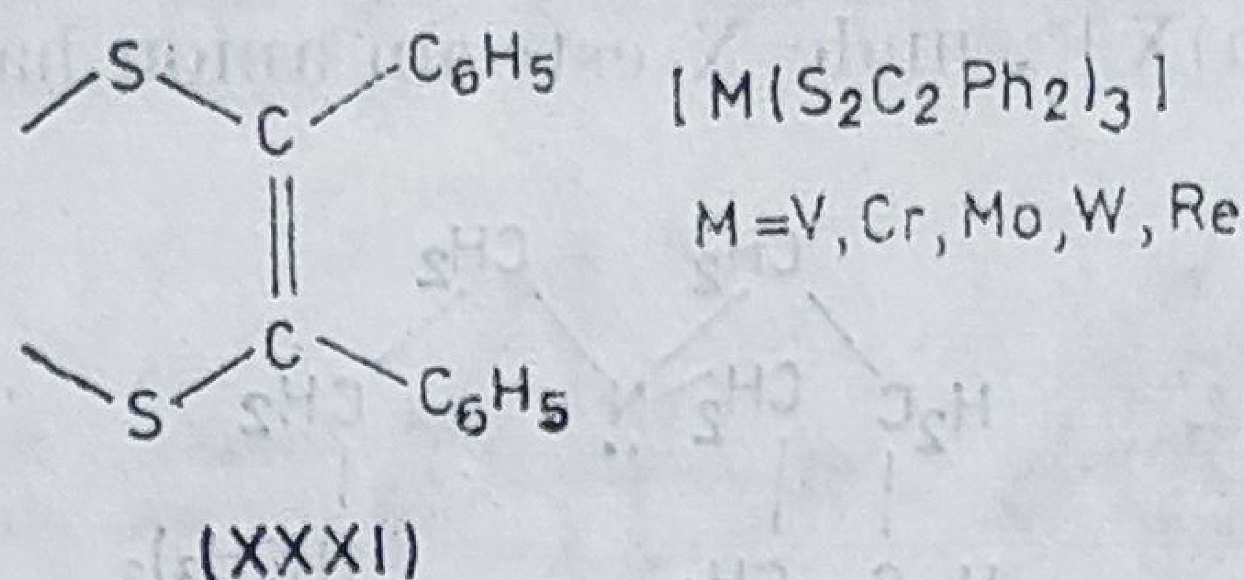


Figura 12.3. — Distorsiuni trigonale (a) și tetragonale (b) de la simetria octaedrică.

Mai mult decît atît, au fost sintetizate, începînd cu anii '60 combinații complexe conținînd liganzi de tipul (**XXXI**) avînd o structură de prismă trigonală, ceea ce a determinat o nouă revoluție în concepția chi-

miştilor anorganicieni, atrăgînd atenţia asupra subtilităţii factorilor care determină alegerea geometriilor şi numerelor de coordinare.



Se subliniază, totuşi, că geometriile riguros octaedrică sau distorsionată au cea mai largă răspîndire nu numai în cazul combinaţiilor complexe dar şi în alte clase de compuşi anorganici : oxizi simpli sau micşti, halogenuri etc. Sesizaţi, în figura 12.4, prezenţa elementului octaedric în diferite tipuri de reţele cristaline : NaCl (a), TiO_2 (b), ReO_3 (c), $CdCl_2$ (d).

Ţinînd seama de această observaţie este uşor de înţeles faptul că oxidul de nichel, cu o structură de tip NaCl, clorura de nichel anhidră, cu o structură de tip $CdCl_2$, şi combinaţiile complexe ale nichelului hexacoordinat vor prezenta spectre electronice cu aceeaşi alură generală (spectrele electronice, respectiv tranziţiile $d-d$, depind printre altele, de *simetria* înconjurării ionului metalic).

Alte numere de coordinare. Sinteza unei mari diversităţi de liganzi, cu structuri şi proprietăţi dintre cele mai variate, a deschis calea studierii numerelor şi geometriilor de coordinare mai puţin obişnuite, evidenţiindu-se astfel rolul pe care îl pot avea liganzii în stereochimia compuşilor coordinativi. Pe de altă parte, progresele înregistrate în chimia metalelor

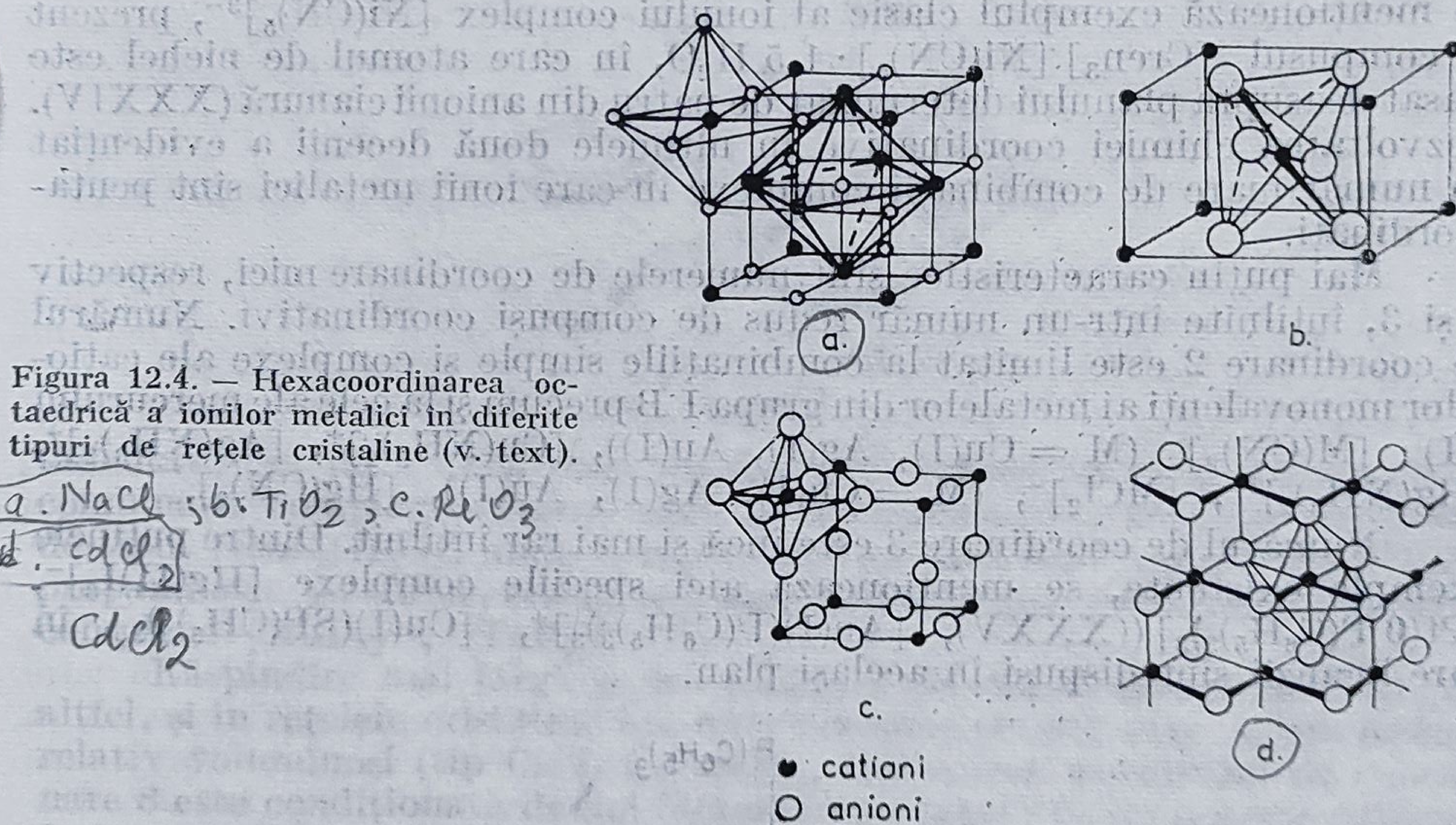
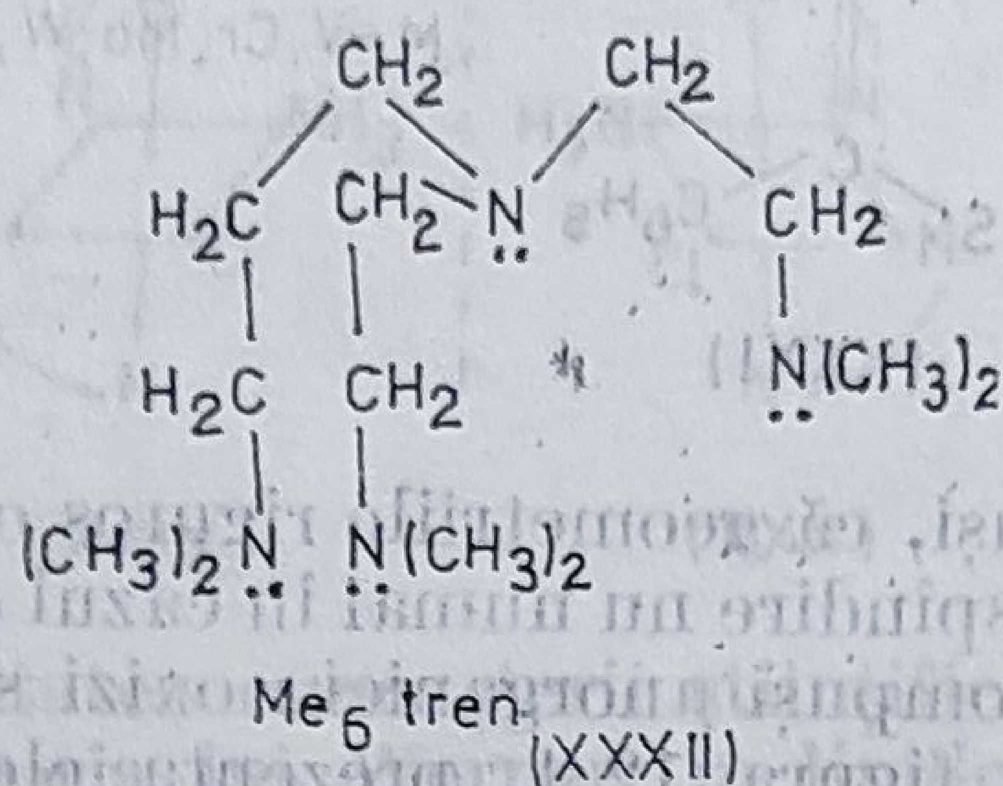


Figura 12.4. — Hexacoordinarea octaedrică a ionilor metalici în diferite tipuri de reţele cristaline (v. text).

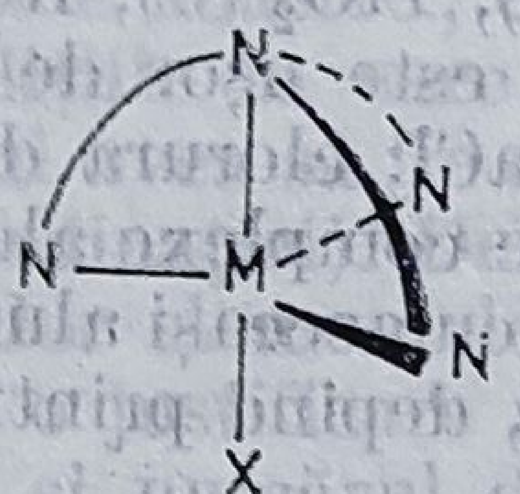
din seriile $4d$ şi $5d$ precum şi în chimia lantanoidelor şi a actinoidelor a furnizat exemplele necesare stabilirii rolului ionului metalic în alegerea unor numere de coordinare mari.

Pentru ioni metalici ca Fe(II), Co(II) şi Ni(II) tetra- dar, mai ales hexacoordinarea păreau să fie singurele caracteristice în chimia lor coor-

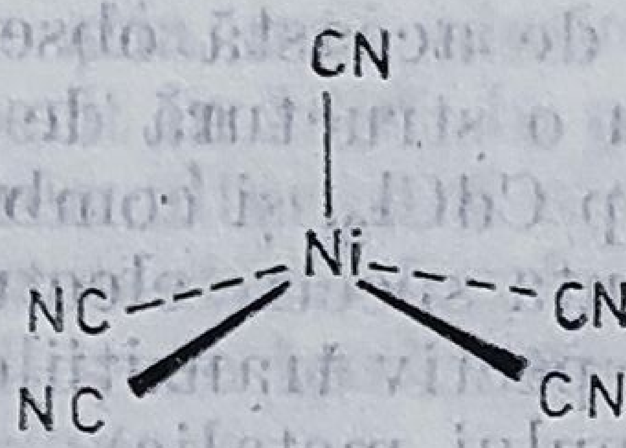
dinativă. Utilizarea unor liganzi tetradentați de tipul tris-(2-dimetilamino-etil)amina, Me_6trien, (XXXII), impune ionilor metalici numărul de coordinare 5 și o geometrie de bipiramidă trigonală în specii complexe de tipul $[M(II)(Me_6trien)X]^+$, unde X este un anion halogenură (XXXIII)



(XXXII)



(XXXIII)

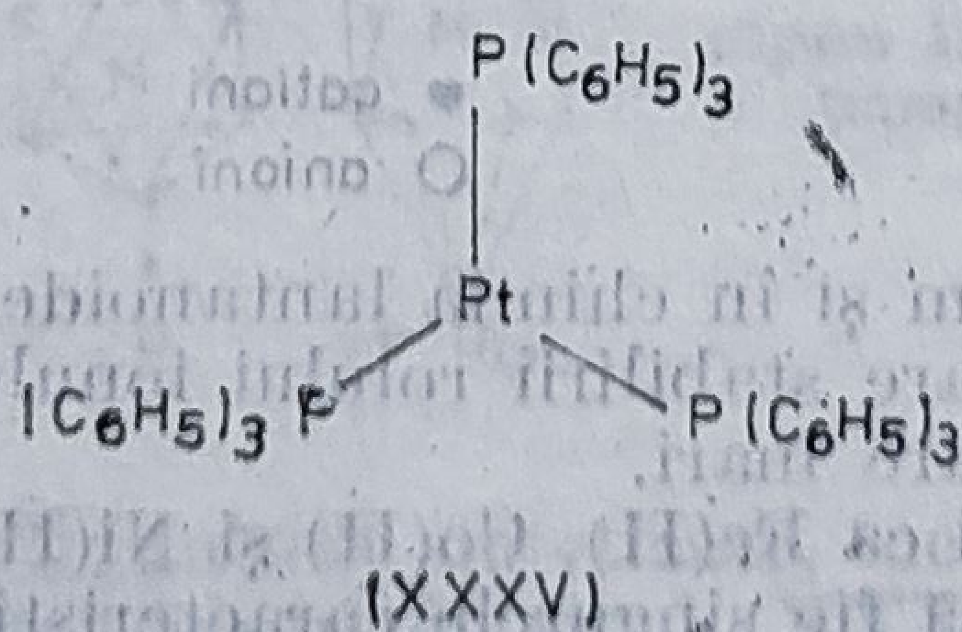


(XXXIV)

O altă geometrie posibilă pentru numărul de coordinare 5 o constituie cea de piramidă pătrată, în care ionul metalic se poate găsi în planul celor patru liganzi ce constituie baza piramidei sau deasupra acestui plan. Se menționează exemplul clasic al ionului complex $[Ni(CN)_5]^{3-}$, prezent în compusul $[Cren_3][Ni(CN)_5] \cdot 1{,}5\ H_2O$, în care atomul de nichel este plasat deasupra planului determinat de patru din anionii cianură (XXXIV). Dezvoltarea chimiei coordinative în ultimele două decenii a evidențiat un număr mare de combinații complexe în care ionii metalici sînt pentacoordinați.

Mai puțin caracteristice sînt numerele de coordinare mici, respectiv 2 și 3, întîlnite într-un număr redus de compuși coordinativi. Numărul de coordinare 2 este limitat la combinațiile simple și complexe ale cationilor monovalenți ai metalelor din grupa I B precum și la cele ale mercurului (II): $[M(CN)_2]^-$ (M = Cu(I), Ag(I), Au(I)), $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, $[MCl_2]^-$, (M = Cu(I), Ag(I), Au(I)), $[Hg(CN)_2]$.

Numărul de coordinare 3 este încă și mai rar întîlnit. Dintre puținele exemple existente, se menționează aici speciile complexe $[Hg(II)I_3]^-$, $[Pt(0)P(C_6H_5)_3)_3]$ ((XXXV), $[Au(I)(P(C_6H_5)_3)_3]^+$, $[Cu(I)(SP(CH_3)_3)_3]$, în care liganzii sînt dispuși în același plan.



(XXXV)

De remarcat faptul că toţi ionii metalici implicaţi în combinaţiile complexe amintite se caracterizează printr-o configuraţie electronică nd^{10}, insensibilă, după cum se va arăta mai tîrziu, la efectul cîmpului cristalin.

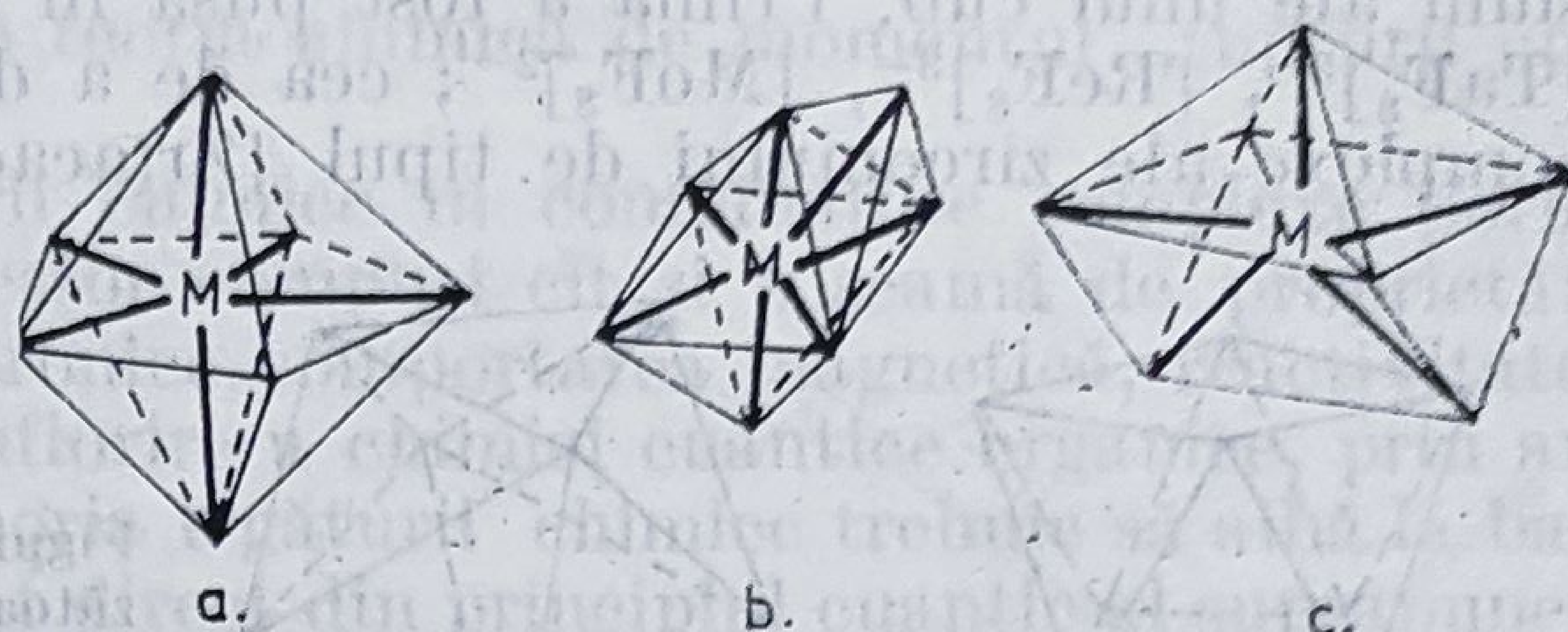
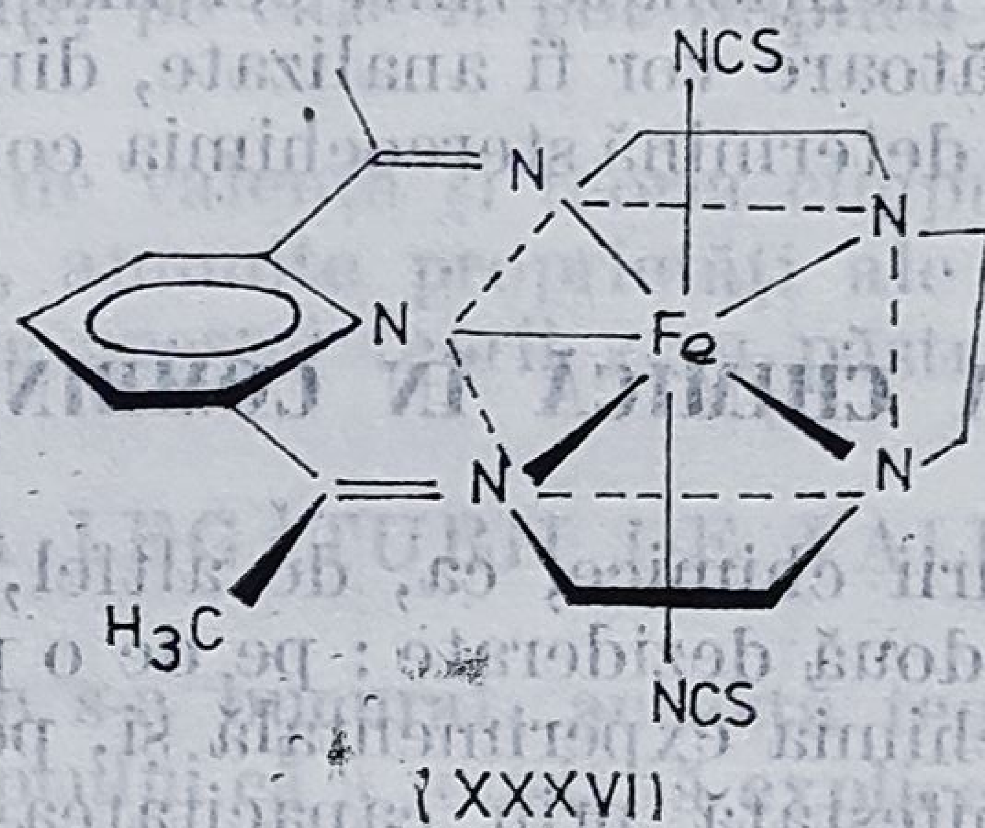


Figura 12.5. — Stereochimii corespunzătoare numărului de coordinare 7.

Numerele de coordinare mari (7, 8, 9) au fost puse în evidenţă cu precădere în anii din urmă, odată cu dezvoltarea diferitelor tehnici experimentale şi, în special, a difracţiei razelor X. Dintre acestea, numărul de coordinare 7 are o răspîndire redusă, fiind întîlnit într-o serie de fluoruri complexe, ZrF_7^{3-}, MF_7^{2-} (M = Nb, Ta), MoF_7^-, $UO_2F_5^{3-}$, UF_7^{3-}, $NbOF_6^{3-}$, dar şi în combinaţii complexe conţinînd liganzi organici cu anumite particularităţi structurale. Se cunosc trei geometrii pentru numărul de coordinare 7 (fig. 12.5) : bipiramidă pentagonală (a), octaedru monopiramidat (b), în care cel de al şaptelea ligand este plasat deasupra feţei unui octaedru, şi prismă trigonală monopiramidată (c) în care cel de al şaptelea ligand este situat deasupra unei feţe dreptunghiulare a prismei. Primul caz, întîlnit şi la combinaţiile nemetalelor (IF_7), este ilustrat prin combinaţii complexe de tipul (XXXVI), conţinînd un ligand macrociclic pen-



tadentat ; cea de a doua stereochimie a fost pusă în evidenţă în cîteva combinaţii complexe, dintre care se menţionează compusul holmiului de tipul $[HoL_3(H_2O)]$ unde L reprezintă anionul unei β-dicetone, difenilpropandiona. În sfîrşit, cea de a treia geometrie este întîlnită în fluorurile complexe $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$.

Răspîndire mai largă o are numărul de coordinare 8, întîlnit, de altfel, şi în reţelele cristaline ale unor compuşi simpli, care conţin cationi relativ voluminoşi (tip CsCl, tip CaF_2). Realizarea numărului de coordinare 8 este condiţionată de doi factori importanţi : pe de o parte cationul trebuie să aibă o rază mare iar liganzii dimpotrivă, să aibă volumul mic şi, pe de altă parte, trebuie ca ionul metalic să se găsească într-o stare de oxidare înaltă. Această din urmă condiţie decurge ca o cerinţă a principiului de electroneutralitate (formarea a 8 legături σ între liganzi şi un ion metalic în stare de oxidare inferioară ar conduce la acumularea unui mare exces de sarcină negativă pe acesta din urmă).

Cele mai importante poliedre de coordinare întîlnite sînt (fig. 12.6): antiprisma pătrată (a) și dodecaedrul (b). Cea mai simplă geometrie de coordinare, cea de cub, nu există decît în rețele de tip clorură de cesiu sau fluorină. Atît antiprisma pătrată cît și dodecaedrul derivă prin distorsiuni ale unui cub. Prima a fost pusă în evidență în speciile complexe $[TaF_8]^{3-}$, $[ReF_8]^{3-}$, $[MoF_8]^{2-}$; cea de a doua în numeroase combinații complexe ale zirconiului de tipul $[Zr(acac)_4]$, $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ etc.

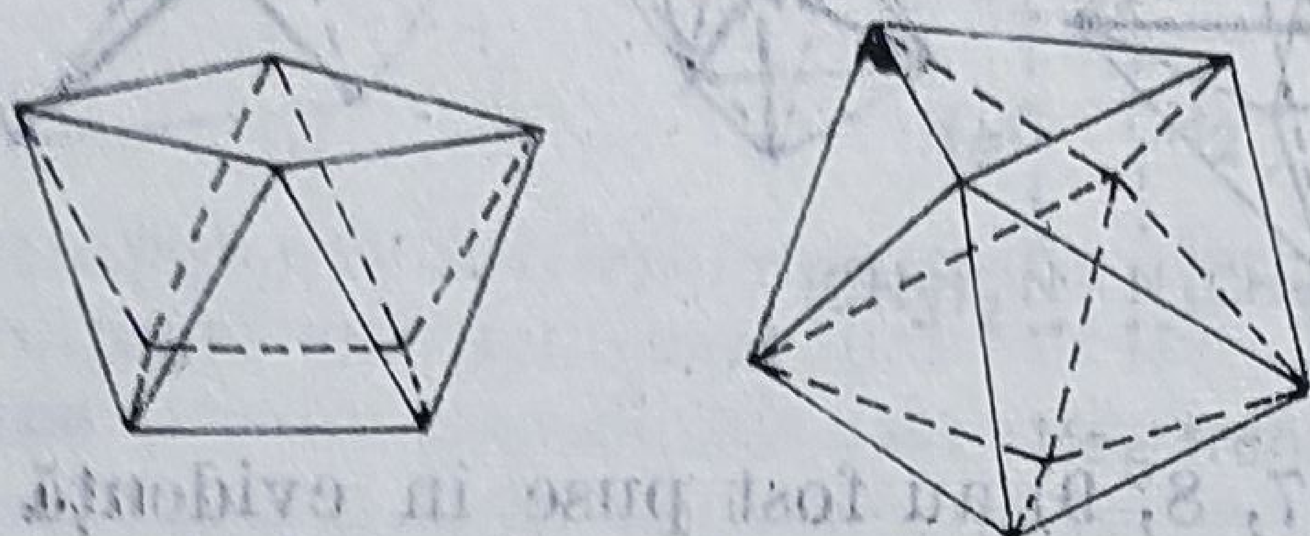


Figura 12.6. — Stereochimii corespunzătoare numărului de coordinare 8.

Pentru orientare generală în chimia anorganică este bine de reținut frecvența numerelor de coordinare întîlnite la cîțiva din ionii metalelor din seria 3*d*:

crom(III): 6 (octaedric) $\gg$ 5 și altele, foarte rar;
fier(III): 6 (octaedric) $>$ 5 $>$ 4 (tetraedric) $\simeq$ 7;
cobalt(II): 6 (octaedric) $>$ 4 (tetraedric) $>$ 5 $>$ 4 (plan);
cobalt(III): 6 (octaedric) $\rangle\rangle\rangle$ 5, altele necunoscute;
nichel(II): 6 (octaedric) $>$ 4 (plan) $>$ 4 (tetraedric) $\simeq$ 5;
cupru(II): 6 (octaedric) $\simeq$ 5 $\simeq$ 4 (plan) $\simeq$ 4 (tetraedric).

Stereochimia combinațiilor complexe ale cuprului este mai complicată, în sensul că geometriile menționate sînt, cel mai ades, distorsionate.

În capitolele următoare vor fi analizate, din perspectiva structurii electronice, factorii care determină stereochimia combinațiilor complexe.

12.3. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚIILE COMPLEXE

O teorie a legăturii chimice, ca, de altfel, orice teorie științifică, trebuie să îmlinească două deziderate: pe de o parte să explice noianul de fapte furnizate de chimia experimentală și, pe de altă parte, să aibă valoare euristică, manifestată prin capacitatea de previziune a unor adevăruri noi. Teoriile științifice nu sînt închise ci au un caracter istoric, se îmbogătesc permanent cu elemente noi, ilustrînd astfel procesualitatea cunoașterii științifice.

Sinteza chimică cuprinde un număr extrem de mare de reacții publicate anual în reviste de specialitate, multe dintre ele descoperite întîmplător. Dacă, pentru moment, posibilitatea aplicării lor imediate nu pare realizabilă, rolul lor în cunoașterea umană este imens; neîncadrarea unora din compușii nou sintetizați, cu proprietăți neobișnuite, greu de înțeles în limitele teoriilor acceptate pe moment, este în măsură să asigure dezvoltarea acestora și să îmbogățească cu date esențiale cunoștințele noastre asupra structurii și mișcării chimice a materiei. Astfel de compuși și fenomene reprezintă elementul principal de progres al cunoașterii științifice.

Faptele experimentale, chiar mărunte în aparență, acumulate, crează baza pe care se dezvoltă teoriile structurii chimice, pregătind, uneori în intervale mari de timp realizarea „salturilor epistemologice”

(G. Bachelard) caracteristice dialecticii cunoaşterii ştiinţifice. Lărgirea acestei baze are ca trăsătură definitorie în chimie sinteza şi caracterizarea de compuşi noi care, prin încadrarea lor în tipurile cunoscute, le ilustrează acestora generalitatea şi, dimpotrivă, prin caracterul neobişnuit al unora din proprietăţile lor apropie teoria chimică de momentul „rupturii epistemologice".

Aşadar, teoria legăturii chimice în combinaţiile complexe pornea să explice atît existenţa acestor compuşi cît şi o seamă de proprietăţi: stereochimia, spectrele electronice, comportarea magnetică, reactivitatea.

Dacă în perioada de înflorire a chimiei cuantice organice, prin anii '50—'60, a devenit clar că teoria legăturii chimice trebuie să aibă la bază principiul LCAO-MO, rezultat direct din principiul cuantic al suprapunerii stărilor, studiul combinaţiilor complexe, întreprins sistematic tot în acei ani, pornea de la ideea că legăturile metal-ligand sînt preponderent ionice (teoria cîmpului cristalin). Această concepţie asupra legăturii metal-ligand era tributară teoriilor precuantice (Kossel-Magnus) dar şi studiilor lui H. Bethe asupra scindării termenilor ionilor în cristale (1929). Este interesant de notat faptul că, simultan cu introducerea şi dezvoltarea ideilor lui Bethe în chimia coordinativă de către van Vleck (1935), L. Pauling abordează legătura chimică în combinaţiile complexe prin *metoda legăturii de valenţă*, continuînd ideile lui Lewis şi Sidgwick asupra legăturii covalente. Principalul element de progres asupra structurii combinaţiilor complexe preluat din teoria lui Sidgwick a constat în ideea că, la formarea legăturii metal-ligand, perechea de electroni provine numai de la unul din parteneri, respectiv de la ligand *(legătură coordinativă)*: prin urmare, liganzii sînt atomi sau grupări de atomi ce conţin cel puţin o pereche de electroni neparticipanţi, pe care îi pot implica într-o legătură coordinativă cu ionii metalici.

Teoria legăturii de valenţă şi teoria cîmpului cristalin au explicat, la vremea respectivă, anumite proprietăţi ale combinaţiilor complexe; totodată, elemente ale acestei teorii s-au păstrat şi în teoriile mai noi.

12.3.1. TEORIA LEGĂTURII DE VALENŢĂ

Succesul de care s-a bucurat, această teorie, timp de peste două decenii, s-a datorat faptului că a reuşit să explice două proprietăţi importante ale combinaţiilor complexe: stereochimia şi comportarea magnetică.

Ideile principale ale acestei teorii sînt:

— ionul metalic central utilizează pentru formarea legăturilor covalente cu liganzii un număr de orbitali egal cu numărul său de coordinare în combinaţia complexă;

— legătura σ metal-ligand se realizează prin acoperirea unui orbital al ligandului, ocupat cu 2 electroni, cu un *orbital hibrid* al ionului metalic.

Explicarea stereochimiei combinaţiilor complexe porneşte, în teoria legăturii de valenţă, de la ideea că orbitalii hibrizi utilizaţi de ionul metalic sînt dirijaţi în spaţiu; natura orbitalilor atomici implicaţi în procesul de hibridizare se stabileşte prin procedeele teoriei grupurilor. Iată, de exemplu, cazul hibridizării tetraedrice; în figura 12.7 este reprezentată orientarea celor patru vectori asociaţi orbitalilor hibrizi iar tabelul 12.3 cuprinde caracterele grupului punctual de simetrie T_d.

Fie Γ reprezentarea grupului T_d pentru care cei patru orbitali hibrizi constituie o bază. Supunînd orbitalii hibrizi operațiilor de simetrie ale grupului T_d, se obțin caracterele reprezentării Γ:

T_d	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

Descompunerea acesteia în reprezentări ireductibile se realizează pe baza relației 12.1:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \cdot \chi_i(\hat{R}) \quad (12.1)$$

unde h este ordinul grupului, $\chi(\hat{R})$ caracterul reprezentării reductibile pentru operația $\hat{R}$ iar $\chi_i(\hat{R})$ caracterul reprezentării ireductibile i:

$$\Gamma = A_1 + T_2 \quad (12.2)$$

Figura 12.7. — Orientarea orbitalilor hibrizi într-un tetraedru regulat. Sînt repezentate și axele S_4, C_2 și C_3.

Ținînd seama de faptul că orbitalul s constituie bază pentru reprezentarea total simetrică, A_1, iar orbitalii (p_x, p_y, p_z) respectiv (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) constituie baze pentru reprezentarea T_2 (v. tab. 12.3), se deduc două posibilități

Tabelul 12.3. Caracterele grupului punctual de simetrie T_d

T_d	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	−1	2	0	0	$(x^2 - y^2)$; $2z^2 - x^2 - y^2$
T_1	3	0	−1	1	−1	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z); (xy, xz, yz)

de hibridizare pentru geometria tetraedrică: sp^3 și sd^3. În mod analog se procedează și în cazul altor structuri spațiale, apelînd, bineînțeles, la tabelele de caractere ale grupurilor corespunzătoare simetriilor respective.

Principalul avantaj pe care îl oferă utilizarea orbitalilor hibrizi îl constituie realizarea unor legături mai puternice. În tabelul 12.4 sînt prezentate principalele tipuri de hibridizare, precum și tăriile relative ale legăturilor covalente în care sînt implicați.

Teoria legăturii de valență prevede, de asemenea, formarea, alături de legăturile σ și a unor legături metal-ligand de tip π; acestea pot fi, în funcție de numărul electronilor d, legături π(L → M) sau π(M → L).

Potrivit acestei teorii, formarea unei combinații complexe este descrisă ca o reacție dintre un acid Lewis (metalul) și o bază Lewis (ligandul), cu formarea unei legături coordinative (dativă) între ligand și metal.

Un alt aspect abordat în cadrul teoriei legăturii de valență l-a constituit comportarea magnetică a compușilor coordinativi. Se consideră, pentru exemplificare, combinațiile complexe ale nichelului (II) tetracoor-

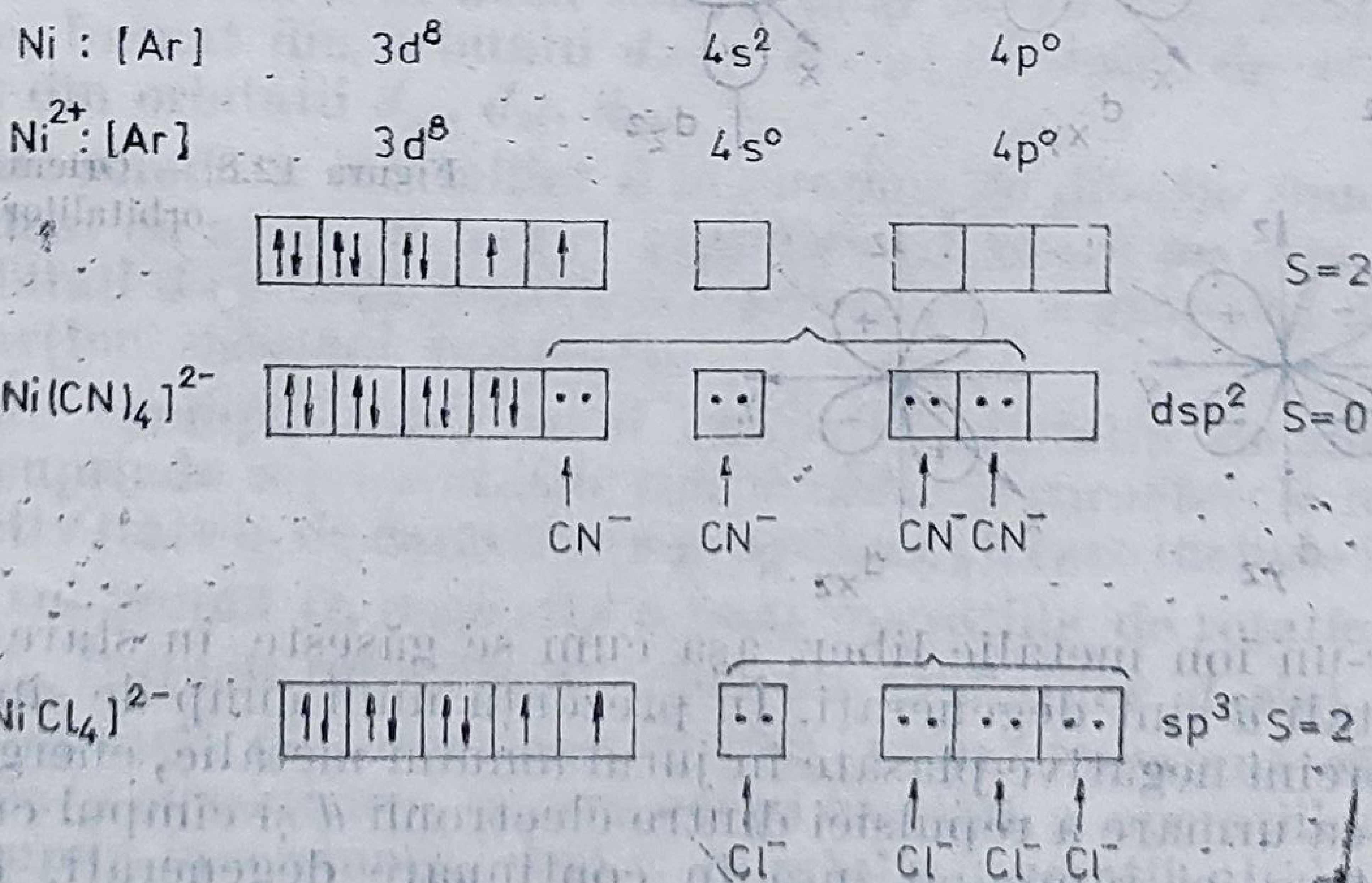
Tabelul 12.4. Tipuri de orbitali hibrizi și tăriile relative ale legăturilor covalente

Nr. de coordinare	Tip de hibridizare	Configurație spațială	Tăria relativă a legăturii
1	*s*	—	1,000
3	„p^3"	3 legături perpendiculare	1,732
2	*sp*	liniară	1,932
3	sp^2	trigonală	1,991
4	sp^3, d^3s	tetraedrică	2,000
4	dsp^2	plan-pătrată	2,694
6	d^2sp^3	octaedrică	2,923

dinat caracterizate, unele, prin comportare paramagnetică, iar altele prin comportare diamagnetică. Pentru aceasta, Pauling a presupus că în combinațiile complexe care conțin liganzi puternic donori de electroni, cum ar fi ionul CN^-, legăturile metal-ligand au un predominant caracter covalent; hibridizarea orbitalilor atomici ai ionului central reduce numărul orbitalilor disponibili pentru electronii săi *d*. În consecință, formarea unei astfel de combinații poate determina o rearanjare a electronilor *d*, respectiv o cuplare a lor, în orbitalii care le rămîn disponibili. Se modifică astfel numărul electronilor necuplați, micșorîndu-se, în consecință, spinul total al sistemului. Dimpotrivă, în combinațiile complexe conținînd liganzi donori de electroni mai slabi sau puternic electronegativi, legătura metal-ligand se realizează prin interacțiuni electrostatice, fără a mai fi perturbați electronii *d*. În aceste condiții, repartizarea electronilor în nivelul *d* rămîne aceeași ca și în ionul liber.

Pe baza comportării magnetice, combinațiile complexe au fost împărțite în combinații „covalente" și „ionice" (criteriul magnetic al tipului de legătură).

Revenind la combinațiile tetracoordinate ale nichelului (II), se precizează că, în cazul celor diamagnetice, cu structură plană, are loc o hibridizare dsp^2; pentru cele paramagnetice, electronii d^8 sînt plasați în cei cinci orbitali *d*, în legăturile metal-ligand fiind implicați orbitali hibrizi sp^3.



Comportarea diamagnetică a combinațiilor complexe ale nichelului(II) a rămas, pînă azi, criteriul cel mai sigur de atribuire a configurației plan-pătrate în cazul acestui ion.

Cu toate că teoria legăturii de valență a lui Pauling a reprezentat un pas important în tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe, posibilitățile ei au fost, totuși, limitate; rămîneau total neabordate spectrele de absorbție ale compușilor coordinativi iar în alte situații rezultatele obținute nu erau concordante cu experimentul. Însăși clasificarea combinațiilor complexe în „ionice" și „covalente", pe baza criteriului magnetic, se izbea, în anumite situații, de evidente contradicții cu faptele experimentale. Oricum, ideea de hibridizare a orbitalilor atomici ai metalului, reformulată pe baza considerentelor de simetrie și în teoria orbitalilor moleculari, ca și aceea referitoare la caracterul donor-acceptor al legăturii metal-ligand și la posibilitatea formării legăturii π au dăinuit și în teoriile utilizate curent în momentul de față.

12.3.2. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN

Ideile lui Bethe, dezvoltate de fizicieni, și în special de către van Vleck, au rămas, pînă prin 1950, în bună parte necunoscute chimiștilor. Lucrările lui Ilse și Hartmann (1951), prin care erau abordate în lumina teoriei lui Bethe spectrele de absorbție în vizibil ale combinațiilor complexe ale titanului (III), au determinat orientarea chimiștilor teoreticieni către *teoria cîmpului cristalin*. Aceasta avea să fie abandonată, prin 1956, în favoarea altei teorii, *teoria cîmpului liganzilor*, pe care, de altfel, a generat-o. Părăsirea teoriei cîmpului cristalin a fost provocată de aproximarea grosieră a legăturii metal-ligand cu interacțiuni pur electrostatice.

Pasul important pe care îl face teoria cîmpului cristalin față de modelul electrostatic simplu, constă în considerarea efectului liganzilor, asimilați cu sarcini sau dipoli punctiformi, asupra orbitalilor ionului metalic central. În scopul înțelegerii interacțiunii metal-ligand, în cadrul acestei teorii, este necesară cunoașterea aranjamentului spațial a celor 5 orbitali de tip *d* (fig. 12.8).

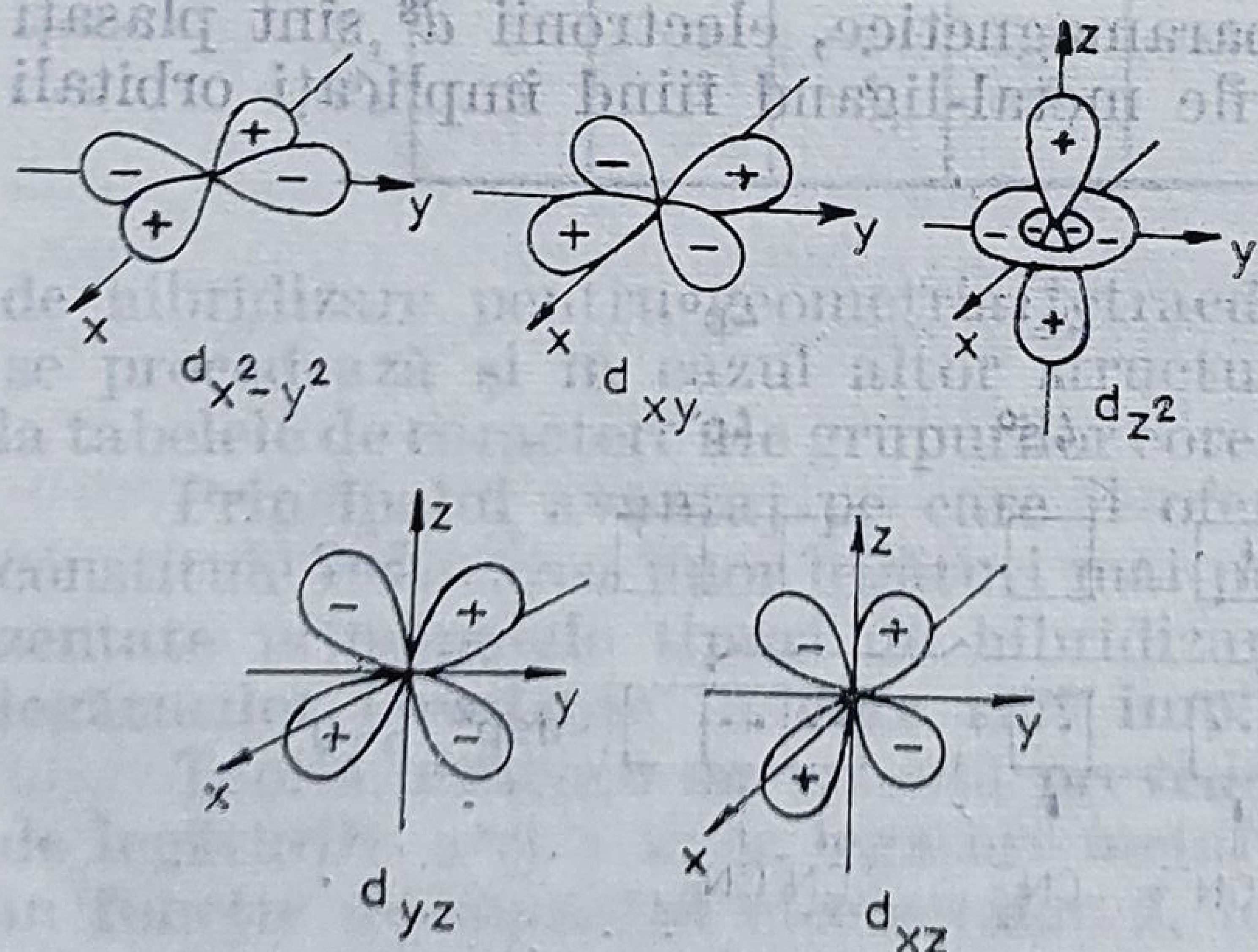


Figura 12.8. — Orientarea spațială a orbitalilor *d*.

Într-un ion metalic liber, așa cum se găsește în stare gazoasă, cei cinci orbitali *d* sînt degenerați. În prezența unui cîmp de simetrie sferică al unor sarcini negative plasate în jurul ionului metalic, energia orbitalilor va crește ca urmare a repulsiei dintre electronii *d* și cîmpul creat de sarcinile negative, ei rămînînd însă în continuare degenerați. Pentru cazul

real al unei simetrii mai joase a cîmpului perturbator, cei cinci orbitali *d* vor interacţiona diferit cu liganzii consideraţi sarcini negative punctiforme, ceea ce duce la ridicarea degenerării lor (electronii *d* vor prefera orbitalii plasaţi cît mai departe de liganzi).

Se vor considera, pentru început, cazurile geometriilor de coordinare octaedrică şi tetraedrică, care au o frecvenţă mare în chimia coordinativă, aparţinînd grupurilor de simetrie O_h respectiv T_d. Figurile 12.9 şi 12.10

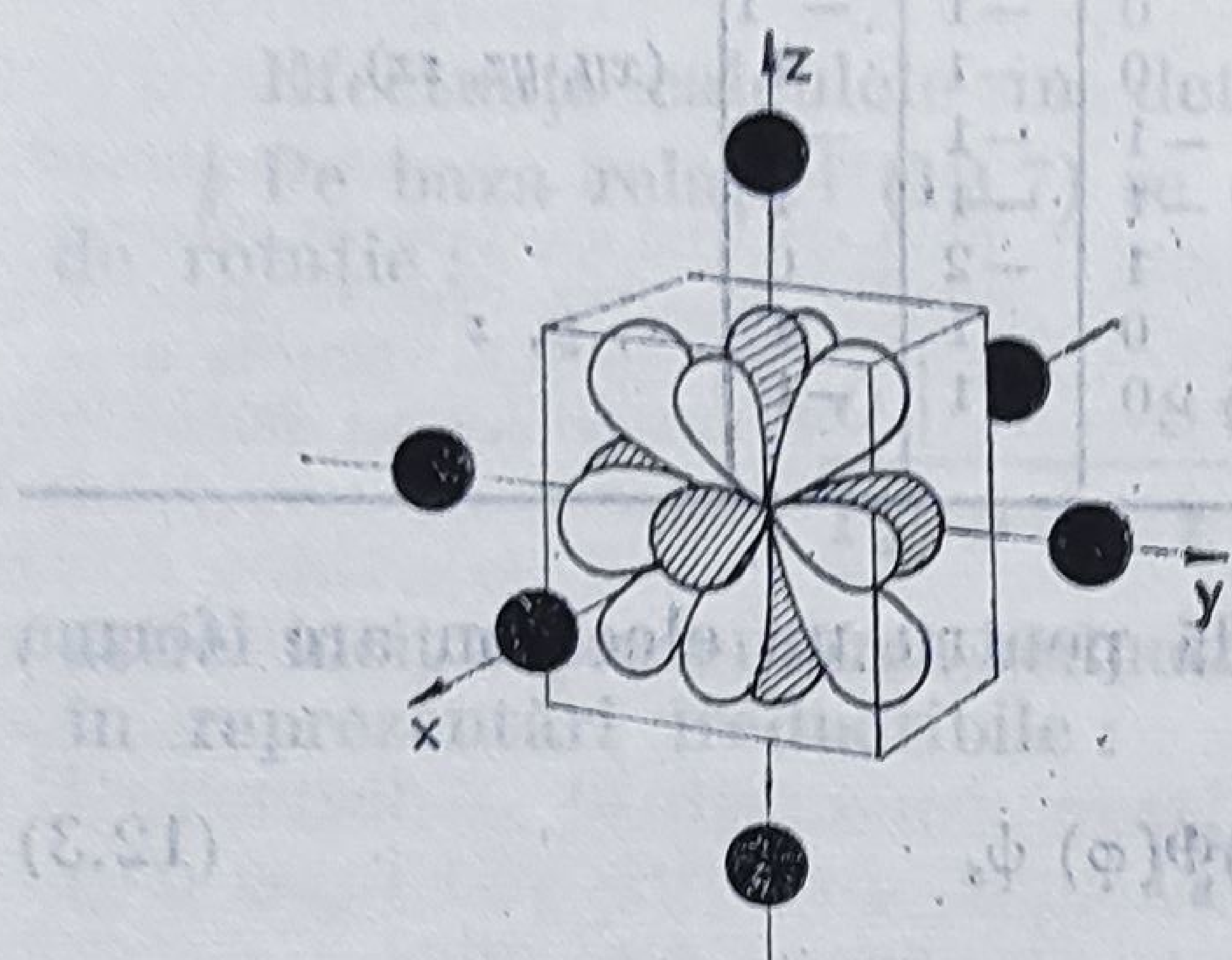


Figura 12.9. — Cei cinci orbitali *d* în cîmp cristalin de simetrie octaedrică. Orbitalii e_g sînt haşuraţi. Pentru simplificare, nu a fost desenat „torul" orbitalului" d_{z^2}.

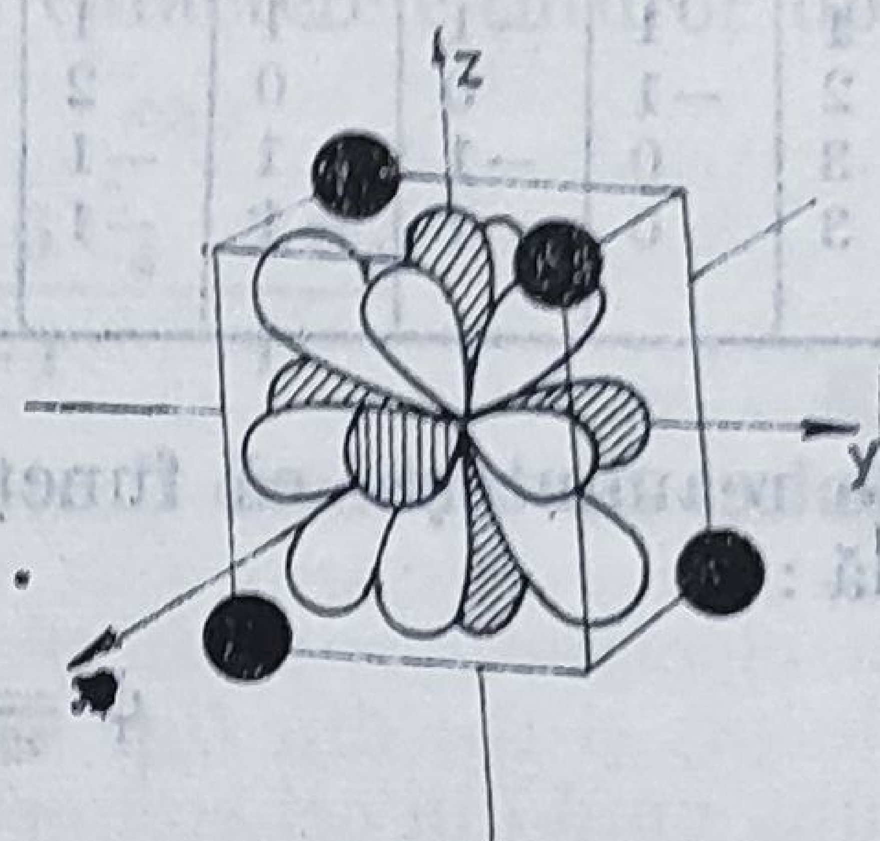


Figura 12.10. — Setul orbitalilor *d* în cîmp de simetrie tetraedrică. S-au reprezentat haşurat orbitalii *e*.

reprezintă dispunerea liganzilor şi a orbitalilor *d* pentru cele două simetrii considerate. Din analiza primei figuri apare evident faptul că, în cazul cîmpului de simetrie octaedrică, interacţiunea cu liganzii va fi mai puternică pe direcţia axelor de coordonate; cu alte cuvinte, orbitalii $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} vor fi afectaţi în mai mare măsură decît setul de orbitali d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, orientaţi între liganzi, respectiv pe direcţia bisectoarelor unghiurilor formate de axele de coordonate.

Cele menţionate mai sus sugerează ideea că orbitalii *d*, degeneraţi în cîmp de simetrie eferică, *se scindează* în prezenţa unui cîmp perturbator de simetrie octaedrică în două seturi, unul dublu degenerat, de energie mai mare, format din orbitalii $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2}, celălalt, de energie mai mică, format din orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}.

Problema scindării orbitalilor *d* în cîmpuri de diferite simetrii poate fi tratată formal cu ajutorul teoriei grupurilor. Pentru aceasta, se consideră cei 5 orbitali *d* ca bază pentru o reprezentare a grupului de simetrie căruia îi aparţine sistemul respectiv.

Fie, spre exemplificare, cazul cîmpului cristalin de simetrie O_h; tabelul 12.5 cuprinde reprezentările ireductibile şi caracterele lor pentru grupul respectiv (tabela de caractere a grupului O_h), care include în primele cinci coloane subgrupul O, respectiv numai operaţiile de rotaţie : $\hat{E}$, 8 $\hat{C}_3$, 6 $\hat{C}_2$, 6 $\hat{C}_4$, 3 $\hat{C}_2$. Întrucît funcţiile de undă ale orbitalilor *d* sînt simetrice în raport cu operaţia de inversiune, $\hat{i}$, (fig. 12.8), înseamnă că nu este necesară luarea în considerare, pentru aceşti orbitali, a operaţiilor de simetrie care presupun inversiunea, deci a celorlalte operaţii, altele decît rotaţiile, caracteristice subgrupului O.

Tabelul 12.5. Caracterele grupului O_h

O_h	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2'$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_2$	$\hat{i}$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{S}_2$	$3\hat{\sigma}_h$	$6\hat{\sigma}_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2), (x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	x, y, z
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

Se reamintește că funcția de undă pentru un electron are forma generală :

$$\psi = R(r)\,\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\,\psi_s \tag{12.3}$$

unde $R(r)$ reprezintă funcția radială, $\Theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$ funcțiile angulare iar ψ_s funcția de spin.

Funcția angulară $\Theta(\theta)$, dependentă numai de unghiul θ, nu este afectată de nici una din operațiile de rotație, în ipoteza că axa z este orientată ca în figura 12.9. În aceste condiții se modifică numai funcție $\Phi(\varphi)$, care are forma explicită :

$$\Phi(\varphi) = \exp\,(\mathrm{im}\;\varphi) \tag{12.4}$$

Prin efectuarea rotațiilor cu diferite unghiuri α, funcția respectivă devine $e^{im(\varphi+\alpha)}$, sau, în limbajul teoriei grupurilor :

$$\begin{pmatrix} e^{2i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ e^{0} \\ e^{-i\varphi} \\ e^{-2i\varphi} \end{pmatrix} \xrightarrow[\text{unghi } \alpha]{\text{rotației de}} \begin{pmatrix} e^{2i(\varphi+\alpha)} \\ e^{i(\varphi+\alpha)} \\ e^{0} \\ e^{-i(\varphi+\alpha)} \\ e^{-2i(\varphi+\alpha)} \end{pmatrix} \tag{12.5}$$

S-a ținut seama de faptul că m pentru cei cinci orbitali d ia valorile 2, 1, 0, −1, −2.

Prin urmare, matricea corespunzătoare operației de rotație cu un anumit unghi α, se poate scrie :

$$\begin{pmatrix} e^{2i} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i} \end{pmatrix} \tag{12.6}$$

Observînd că suma elementelor diagonale reprezintă suma elementelor unei progresii geometrice, urma (caracterul) matricei se calculează imediat :

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sin\left(2 + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} \tag{12.7}$$

Efectuați calculele în detaliu!

Pe baza relației (12.7) se calculează caracterele tuturor operațiilor de rotație :

O	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2'$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_2$
Γ_d	5	-1	1	-1	1

astfel încît reprezentarea reductibilă Γ poate fi descompusă (relația 12.1) în reprezentări ireductibile :

$$\Gamma_d^{O_h} = e_g + t_{2g} \tag{12.8}$$

Rezultatul este în acord cu analiza efectului cîmpului cristalin de simetrie O_h asupra orbitalilor d : ridicarea degenerării acestora și scindarea într-un nivel dublu degenerat (e_g) și unul triplu degenerat (t_{2g}).

Pentru un cîmp de simetrie tetraedrică, figura 12.10 sugerează, pe de o parte, o interacțiune mai slabă a orbitalilor d cu liganzii și, pe de altă parte, o inversare a sensului scindării, întrucît, în acest caz, orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} sînt mai apropiați de liganzi. Tratarea grup-teoretică prevede, și ea, o scindare de tipul :

$$\Gamma_d^{Td} = e + t_2 \tag{12.8'}$$

De remarcat faptul că indicii g și u dispar, datorită absenței operației $\hat{i}$ în cazul simetriei tetraedrice.

Cele discutate permit construirea unei diagrame energetice care să indice scindările orbitalilor d în compușii de simetrie octaedrică și tetraedrică (fig. 12.11).

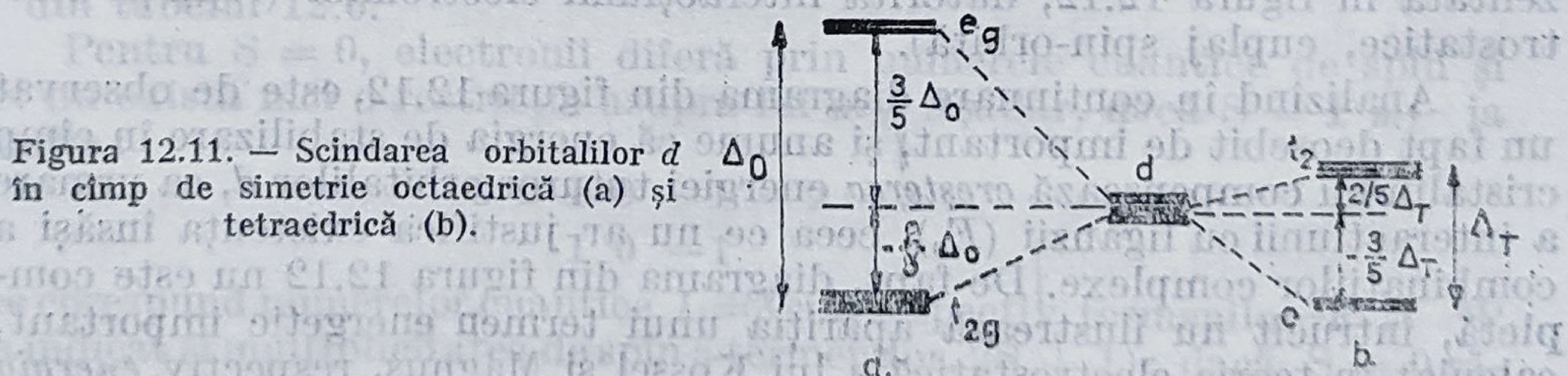


Figura 12.11. — Scindarea orbitalilor d în cîmp de simetrie octaedrică (a) și tetraedrică (b).

Trebuie remarcat faptul că scindarea orbitalilor d s-a făcut cu respectarea „regulei centrului de greutate al energiilor": creșterea energiei electronilor din orbitalii e_g, pentru simeria O_h, egalează descreșterea totală a energiei electronilor din orbitalii t_{2g}. Justificarea acestei reguli generale pentru scindările datorate unor forțe de natură pur electrostatică decurge

din ideea că energia totală a sistemului cation-sarcini punctiforme negative este aceeași atît pentru simetria sferică (sarcinile redistribuite uniform pe o sferă cu raza egală cu distanța metal-ligand) cît și pentru simetrii mai joase, considerate ca derivate din simetria sferică prin „concentrarea" sarcinii negative dispuse pe sferă în, de exemplu, șase sarcini punctiforme discrete plasate în vîrfurile unui octaedru regulat (fig. 12.12). E_0 reprezintă energia sistemului metal-liganzi în simetrie sferică.

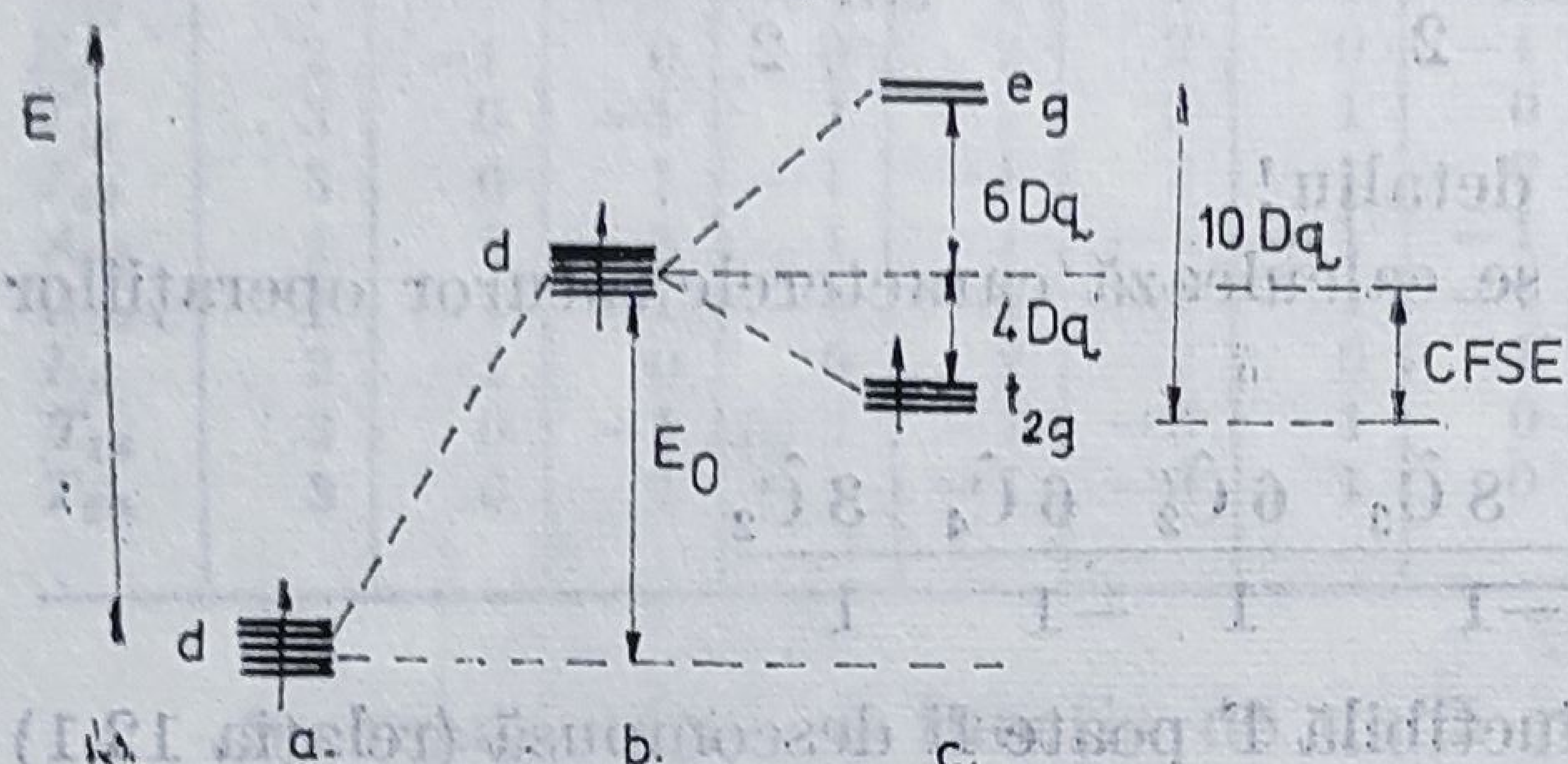


Figura 12.12. — Interacțiunea unui electron d (a) cu cîmpul unor sarcini negative dispuse uniform pe o sferă (b) și în vîrfurile unui octaedru regulat (c).

Un electron poate fi plasat în oricare din orbitalii d degenerați (situațiile (a) și (b) din fig. 12.12), dar în cazul simetriei mai joase (O_h) el va ocupa unul din cei trei orbitali t_{2g}, care au energie mai mică.

Separarea energetică între orbitalii t_{2g}, și e_g (respectiv e și t_2) este notată Δ_0, respectiv Δ_T, (pentru cele două simetrii considerate) sau 10 Dq* și poartă numele de *parametru de scindare*:

$$10D^q = E(e_g) - E(t_{2g})(O_h) = E(t_2) - E(e)\ (T_d) \quad (12.9)$$

$$3/5\Delta = 6D_q \quad (12.10)$$

$$2/5\Delta = 4D_q$$

Prin ocuparea preferențială cu electroni a orbitalilor t_{2g} energia sistemului scade cu multipli de $4D_q$ dar crește cu multipli de $6Dq$ prin completarea cu electroni a orbitalilor e_g. Se introduce astfel noțiunea de *energie de stabilizare în cîmp critalin*, CFSE (*Crystal Field Stabilization Energy*), definită ca diferența dintre energia celui mai coborît nivel și cea corespunzătoare centrului de greutate al energiilor (fig. 12.12). Pentru cazul mai multor electroni d situația este mai complicată față de cea prezentată în figura 12.12, datorită interacțiunii electronilor (repulsii electrostatice, cuplaj spin-orbită).

Analizînd în continuare diagrama din figura 12.12, este de observat un fapt deosebit de important, și anume că energia de stabilizare în cîmp cristalin nu compensează *creșterea* energiei tuturor orbitalilor d, ca urmare a interacțiunii cu liganzii (E_0), ceea ce nu ar justifica existența însăși a combinațiilor complexe. De fapt, diagrama din figura 12.12 nu este completă, întrucît nu ilustrează apariția unui termen energetic important, calculat în teoria electrostatică a lui Kossel și Magnus, respectiv *energia de atracție* dintre ionul metalic pozitiv și sarcinile negative ale liganzilor.

Ce se întîmplă în cazul mai multor electroni prezenți în orbitalii d? În astfel de situații, cele mai frecvente de altfel în chimia combinațiilor

---

* Notația 10Dq provine din desfășurarea calculelor în teoria cîmpului cristalin.

complexe, este necesară luarea în considerare a interacțiunii electronilor, descrisă satisfăcător, cel puțin pentru metalele $3d$, în termenii cuplajului Russell-Saunders, (L, S).

În cuplajui (L, S) se introduc numerele cuantice L și S, primul intervenind în valoarea momentului orbital total al electronilor, celălalt în valoarea momentului de spin total al electronilor considerați (de remarcat deosebirea față de cazul electronilor izolați, pentru ale căror numere cuantice se utilizează litere mici : l, s, m_l).

Ansamblul de nivele energetice cu valori date ale numerelor cuantice L și S poartă denumirea de *termen spectral* sau, mai simplu, termen. Valorile lui $L = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ îi corespund termenii S, P, D, F, ... ; valoarea lui S determină multiplicitatea termenilor respectivi.

Din cele două tipuri de configurații — formate din electroni echivalenți și neechivalenți* — în cele ce urmează va fi analizat numai cazul a doi electroni echivalenți cu $l = 2$, respectiv configurația d^2. Pentru electronii echivalenți, compunerea momentelor cinetice se face după metoda compunerii proiecțiilor momentelor cinetice, pentru a fi respectat principiul de excluziune al lui Pauli. În tabelul 12.6 sînt cuprinse valorilor posibile ale lui m_L pentru configurația d^2. Spinul total poate avea valorile $S = 0$ ($m_S = 0$) și $S = 1$ ($m_S = -1, 0, 1$).

Tabelul 12.6. Valorile posibile ale lui m_L pentru configurația d^2

m_{l_2} \ m_{l_1}	2	1	0	−1	−2
2	4	3	2	1	0
1	3	2	1	0	−1
0	2	1	0	−1	−2
−1	1	0	−1	−2	−3
−2	0	−1	−2	−3	−4

Dacă $S = 1$, ambii electroni au același număr cuantic de spin ($m_s = 1/2$) astfel încît, pentru a se respecta principiul lui Pauli, ei trebuie să difere prin valorile lui m_{l_i}; se exclud, deci, valorile diagonale ale lui m_L din tabelul 12.6.

Pentru $S = 0$, electronii diferă prin numerele cuantice de spin și deci nu există nici o restricție asupra lui m_L. Așadar, dacă $S = 1$ m_L ia valorile :

$$\begin{matrix} 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\ & & 1 & 0 & -1 & & \end{matrix}$$

care corespund numerelor cuantice L=3 și 1, respectiv termenilor ^3F și ^3P (s-a indicat și multiplicitatea de spin a termenilor, $2S + 1$) ; dacă $S = 0$ rămîn seturile :

$$\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & -4 \\ & & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & & \\ & & & & 0 & & & & \end{matrix}$$

---

* Electronii echivalenți se caracterizează prin aceleași valori ale numerelor cuantice n și l.

care conduc la termenii spectrali ^1G, ^1D, ^1S. Conform regulii lui Hund, pentru o configurație electronică dată, termenul cel mai coborît în energie este cel de multiplicitate maximă și, dacă există mai mulți termeni cu aceeași multiplicitate maximă, atunci termenul fundamental va fi cel corespunzător valorii maxime a lui L. Prin urmare, pentru cazul analizat (d^2), termenul fundamental este ^3F. În limbajul spectroscopiei atomice, configurației d^1 îi corespunde termenul ^2D. Se amintește că pentru un substrat căruia îi lipsește un anumit număr de electroni pînă la completare se obțin aceiași termeni ca și pentru un substrat care conține acel număr de electroni (altfel spus, configurațiile d_x și d^{10-x} se caracterizează prin aceiași termeni spectrali (tab. 12.7)).

Tabelul 12.7. Termenii configurațiilor constituite din electroni d echivalenți

Configurația	Termenii spectrali [a]					
d^1, d^9		^2D				
d^2, d^8	$^1S\,^1D\,^1G$		$^3P\,^3F$			
d^3, d^7		$^2P\,\underset{2}{^2D}\,^2F\,^2G\,^2H$		$^4P\,^4F$		
d^4, d^6	$\underset{2}{^1S}\,\underset{2}{^1D}\,^1F\,\underset{2}{^1G}\,^1I$		$\underset{2}{^3P}\,^3D\,\underset{2}{^3F}\,^3G\,^3H$		^5D	
d^5		$^2S\,^2P\,\underset{3}{^2D}\,\underset{2}{^2F}\,\underset{2}{^2G}\,^2H\,^2I$		$^4P\,^4D\,^4F\,^4G$		^6S

[a] Cifra de sub un anumit simbol indică de cîte ori apare termenul spectral respectiv

O dată stabilit ansamblul termenilor spectrali pentru fiecare configurație electronică a ionilor metalici liberi, se pune probleme modului în care acești termeni se scindează în cîmpuri cristaline la diferite simetrii. Pentru aceasta se observă că rezultatele obținute pentru electronii individuali (s, p, d, f, ...) plasați în cîmpuri cristaline de anumite simetrii sînt valabile și pentru termenii spectrali. Într-adevăr, dacă funcția de undă a unui electron d aparține unui ansamblu cu grad de degenerare 5, potrivit celor cinci valori pe care le poate lua numărul cuantic m ce intervine în expresia funcției $\Phi(\varphi)$, tot așa, un termen spectral D, rezultat din interacțiunile unor electroni, este de cinci ori degenerat, datorită celor cinci valori pe care le poate lua m_L. Prin urmare, scindarea unui termen ^nD (n reprezintă multiplicitatea de spin) va fi identică cu aceea a ansamblului de orbitali d:

$$^nD \rightarrow {^nE_g} + {^nT_{2g}}$$

Termenul F, de 7 ori degenerat, se va scinda, într-un cîmp de simetrie octaedrică, după schema :

$$^nF \rightarrow {^nT_{1g}} + {^nT_{2g}} + {^nA_{2g}}$$

(termenii T_1 și T_2 sînt triplu degenerați, cei E sînt dublu degenerați iar termenii A sau B sînt simplu degenerați).

În figura 12.13 este prezentată diagrama energetică pentru formarea unei combinații complexe cu geometrie octaedrică în cazul unui ion cu configurație d^2. Se remarcă faptul că în această diagramă a fost ilustrat

și efectul de stabilizare provocat de atracția electrostatică dintre liganzi și ionul metalic central (E_1). Ținînd seama de repulsia electronilor d și sarcina negativă a liganzilor, rezultă energia de legătură E_2; mai departe, luînd în considerare scindarea nivelelor d (respectiv a termenilor spectrali ai ionului metalic) și energia de stabilizare în cîmp cristalin, CFSE, se

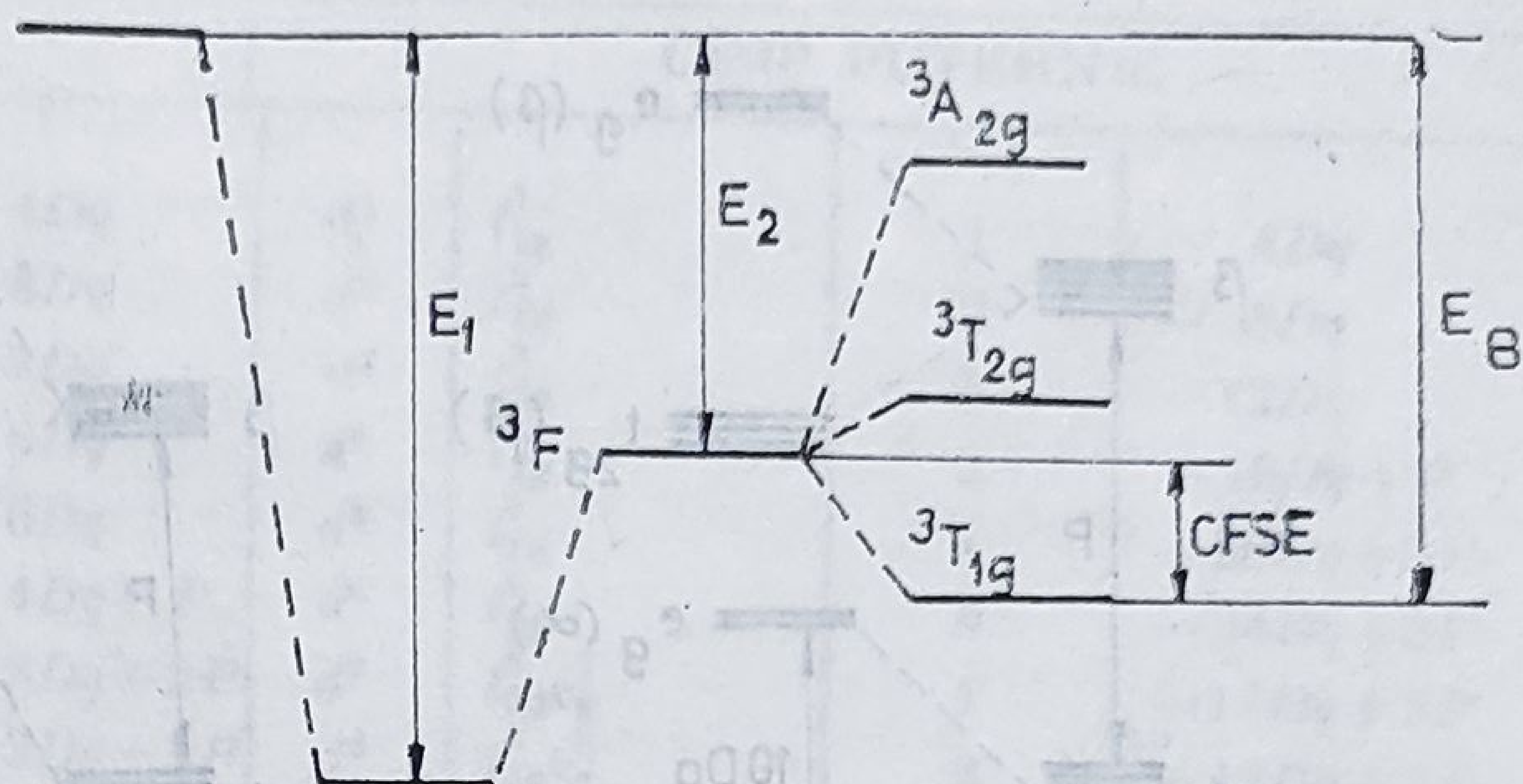


Figura 12.13. — Efecte energetice la formarea combinațiilor complexe octaedrice pentru cazul unui ion d^2.

obține energia totală de legătură, E_B, mai coborîtă decît a ionului metalic liber, fapt care justifică formarea (existența) și stabilitatea combinațiilor complexe (bineînțeles, în limitele teoriei cîmpului cristalin).

O seamă de date experimentale, și în special spectrele electronice, indică o scindare a nivelelor d în cîmp cristalin de ordinul a 10^4 cm^{-1} iar pentru energia totală de legătură valori de 10^5 cm^{-1} ($\sim 10^3$ kcal/mol). Din compararea acestor date, reiese că alegerea energiei de stabilizare în cîmp cristalin drept criteriu pentru aprecierea stabilității combinațiilor complexe nu este tocmai potrivită. Cu toate acestea, în literatura de specialitate este utilizat frecvent numai termenul CFSE, ceea ce este corect doar în ipoteza unei deplasări cu E_2, considerată aproximativ constantă, a originii scării energiilor. De altfel, pentru un același număr de coordinare și aceiași liganzi, energia de stabilitate în cîmp cristalin justifică numai diferențele existente între proprietățile combinațiilor complexe ale ionilor metalici cu diferite configurații electronice.

În calculul energiei de stabilizare în cîmp cristalin se ține seama de energia relativă a orbitalilor t_{2g} și e_g, simetrie O_h, respectiv t_2 și e, în simetrie T_d (fig. 12.11, 12.12), ca și de numărul electronilor dispuși în acești orbitali :

$$(t_{2g})^m (e_g)^n : \mathrm{CFSE} = -(4m - 6n)Dq \qquad (12.11)$$

$$(e)^p (t_2)^q : \quad \mathrm{CFSE} = -(6p - 4q)\, D_q' \qquad (12.12)$$

Potrivit relației 12.11 energiile de stabilizare în cîmp cristalin de simetrie octaedrică pentru ionii d^1, d^2 și d^3 au respectiv valorile : $-4\,Dq$, $-8Dq$, $-12\,Dq$. Situația se complică întrucîtva în cazul configurației d^4 și anume cel de al patrulea electron poate fi plasat într-un orbital e_g, rezultînd o configurație electronică cu toți cei patru electroni neîmperecheați ($t_{2g}^3 e_g^1$) și CFSE $= -6Dq$; dimpotrivă, cel de al patrulea electron se poate plasa pe unul din orbitalii t_{2g} degenerați, cuplîndu-se cu unul din electronii deja prezenți (t_{2g}). În acest caz, CFSE $= -16\,Dq$.

Prima situație descrisă corespunde *cîmpului slab*, caracterizat prin faptul că scindarea orbitalilor d este mai mică în comparație cu energia

necesară împerecherii electronilor, P ($10\,Dq < P$); în acest caz completarea cu electroni a orbitalilor t_{2g} și e_g se face cu respectarea regulii lui Hund. Cealaltă situație corespunde unui *cîmp puternic*, a cărui caracteristică este aceea că parametrul de scindare este mai mare decît energia de împerechere a electronilor: $10\,Dq > P$ (figura 12.14). O analiză atentă

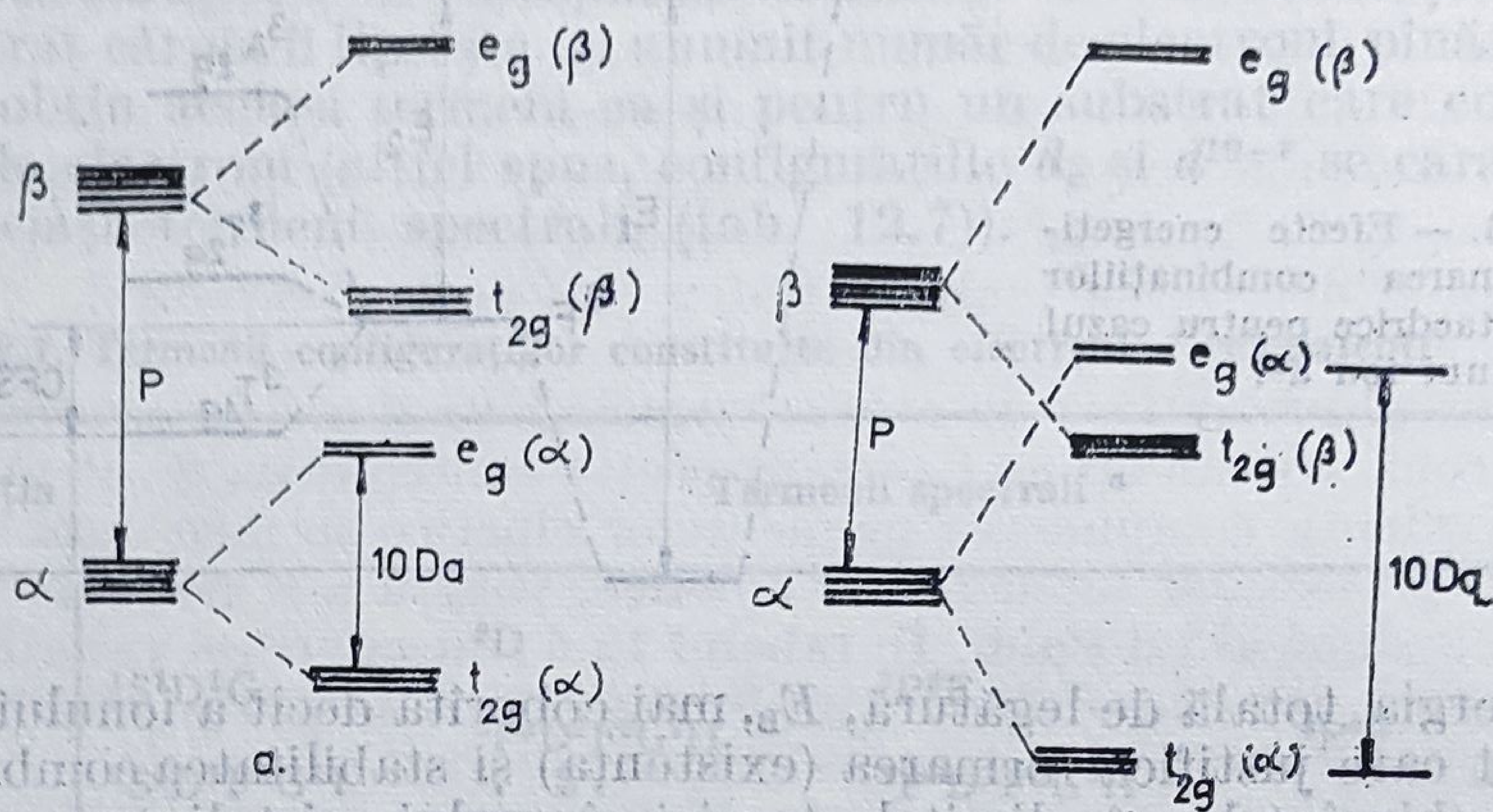


Figura 12.14. — Comparație între situațiile limită cîmp slab (a) și cîmp puternic (b). Fiecare linie reprezintă o funcție de undă monoelectronică completă (incluzînd și funcția de spin, α sau β).

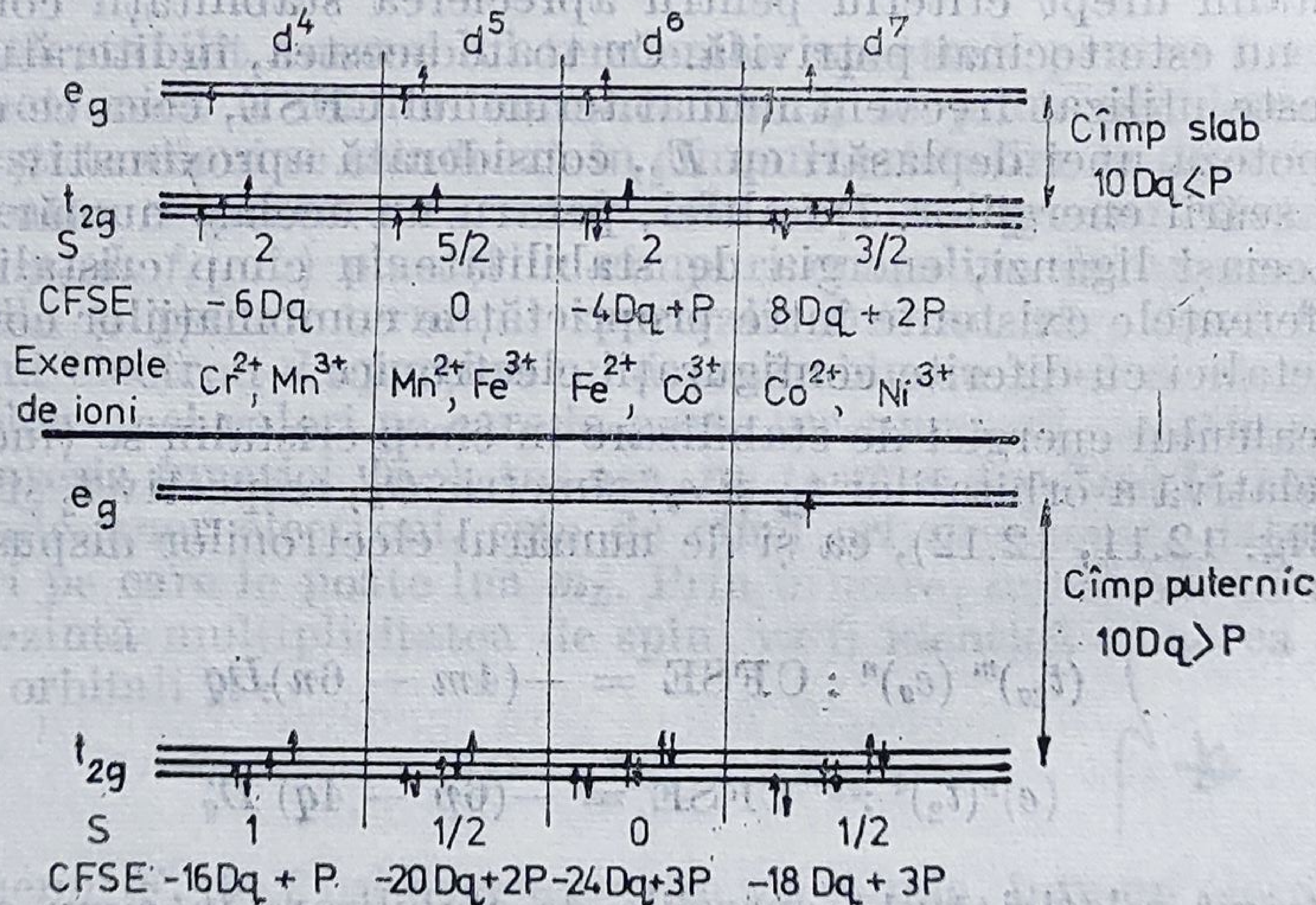


Figura 12.15. — Configurații electronice spin minim și spin maxim pentru ionii d^4, d^5, d^6 și d^7. S reprezintă spinul total al configurațiilor respective.

a configurațiilor d^x arată că, în simetrie octaedrică, pentru ionii d^4, d^5, d^6 și d^7 sînt posibile două configurații, spin maxim și spin minim, corespunzătoare celor două cazuri limită, cîmpul slab și cîmpul puternic (fig. 12.15).

Efectele cîmpului cristalin, slab și puternic, asupra ionilor cu configurație d^x sînt cuprinse în tabelul 12.8. Calculele prin care s-au obținut

Tabelul 12.8. Energii de stabilizare în cîmp cristalin pentru configurațiile d^x, în cîmp slab și cîmp puternic de simetrie octaedrică

d^x	Configurație $(t_g)^m(e_g^n)$	Electroni impari	CFSE	d^x	Configurație $(t_{2g})^m(e_g)^n$	Electroni impari	CFSE
	CÎMP SLAB				CÎMP PUTERNIC		
d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$	d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$	d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$	d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3e_g^1$	4	$-6Dq$	d^4	t_{2g}^4	2	$-16Dq+P$
d^5	$t_{2g}^3e_g^2$	5	$0Dq$	d^5	t_{2g}^5	1	$-20Dq+2P$
d^6	$t_{2g}^4e_g^2$	4	$-4Dq+P$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24Dq+3P$
d^7	$t_{2g}^5e_g^2$	3	$-8Dq+2P$	d^7	$t_{2g}^6e_g^1$	1	$-18Dq+3P$
d^8	$t_{2g}^6e_g^2$	2	$-12Dq+3P$	d^8	$t_{2g}^6e_g^2$	2	$-12Dq+3P$
d^9	$t_{2g}^6e_g^3$	1	$-6Dq+4P$	d^9	$t_{2g}^6e_g^3$	1	$-6Dq+4P$
d^{10}	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$0Dq+5P$	d^{10}	$t_{2g}^6e_g^4$	0	$0Dq+5P$

datele din tabel sînt mult simplificate, întrucît sînt bazate pe considerarea numai a energiei nivelelor monoelectronice, neglijîndu-se interacțiunea de configurație ca și repulsiile interelectronice. Cu toate acestea, valorile relative obținute reproduc calitativ bine, o serie de regularități observate experimental : căldurile de hidratare ale ionilor metalelor din prima serie, energiile de rețea ale dihalogenurilor metalelor $3d$, variația razelor ionilor M^{2+} în prima serie de metale tranziționale (v. 3.3.3). În figura 12.16 este ilustrată variația energiei de stabilizare în cîmp cristalin funcție de numărul electronilor d, fără luarea în considerare a energiei de împerechere a electronilor. Din analiza acestei diagrame, construită pe baza datelor din tabelul 12.8, se remarcă valori maxime ale mărimii CFSE pentru configurațiile d^3 și d^8 (cîmp slab) și d^6 (cîmp puternic).

Rezultatele teoriei cîmpului cristalin, ilustrate mai sus, sînt confirmate experimental prin variația căldurilor de hidratare determinate pentru ionii M^{2+} și M^{3+} (fig. 12.17), energiile de rețea ale dihalogenurilor metalelor tranziționale, distribuția cationilor în golurile octaedrice sau tetraedrice în structurile spinelice, variația dimensiunilor ionice pentru metalele tranziționale etc. (v. 3.3.3 ; 7.9).

În figura 12.17 cu linia întreruptă s-a reprezentat variația energiei de hidratare pentru ionii considerați fără luarea în considerare a efectului cîmpului cristalin.

Ce se poate spune despre energia de stabilizare în cîmp cristalin de simetrie tetraedrică ? Principial, aceasta se calculează la fel ca în cazul simetriei octaedrice, cu precizarea că în acest caz nu este posibilă varianta cîmp puternic, întrucît pentru geometria tetraedrică parametrul de scindare este mai mic decît pentru cea octaedrică, respectiv :

$$\Delta_T \simeq \frac{4}{9}\Delta_0 \qquad (12.13)$$

Astfel încît parametrul de scindare Δ_T (sau $10Dq$) este întotdeauna mai mic decît energia de împerechere a electronilor.

Compararea energiilor de stabilizare în cîmp cristalin pentru un același ion metalic în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică permite prevederea preferinței ionului respectiv pentru un anumit număr de coordinare. Iată, de exemplu, cazul ionilor Co^{2+} și Ni^{2+}:

	CFSE (O_h)	CFSE (T_d)
Co^{2+}	$-8\,Dq + 2\,P$	$-12\,D'q + 2\,P$
Ni^{2+}	$-12\,Dq + 3\,P$	$-\,8Dq' + 3P$

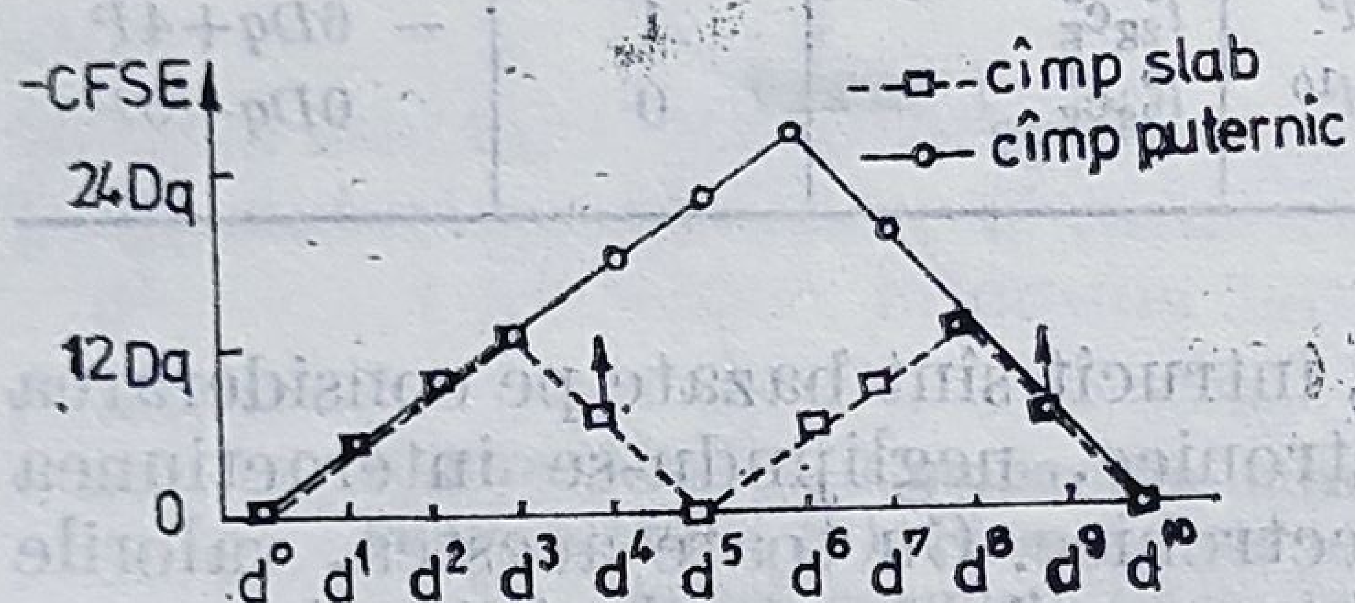


Figura 12.16. — Variația energiei de stabilizare în cîmp cristalin funcție de numărul electronilor *d*.

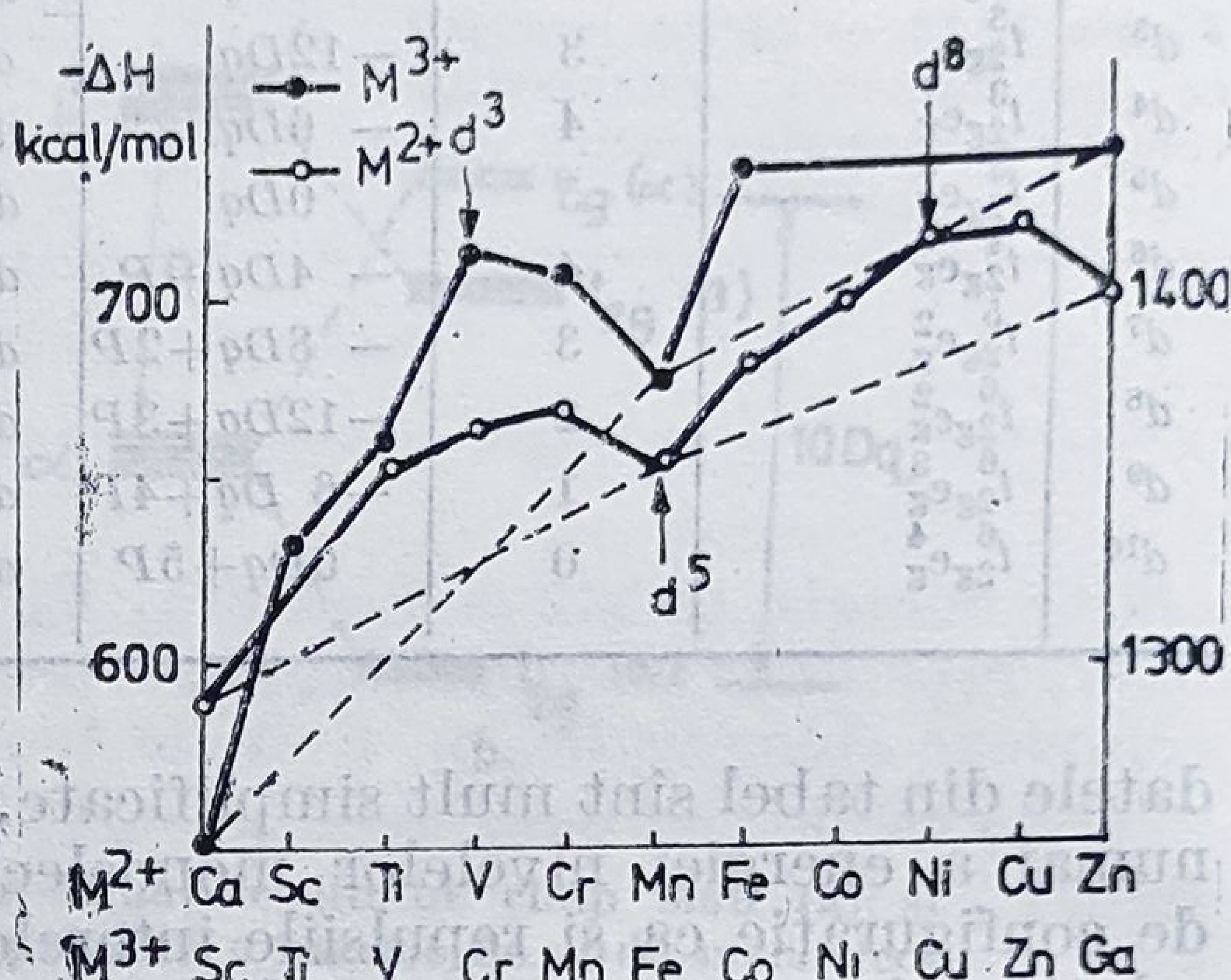


Figura 12.17. — Energiile de hidratare pentru ionii bivalenți și trivalenți ai metalelor tranziționale din prima serie.

Pentru compararea datelor de mai sus este necesară exprimarea lui Dq funcție de Dq', adică luarea în considerare a relației (12.13):

$$10Dq' \simeq \frac{4}{9}(10Dq)$$

Efectuînd calculele, se obțin următoarele rezultate:

	CFSE (O_h)	CFSE (T_d)
Co^{2+}	$-8Dq + 2P$	$-5{,}33Dq + 2P$
Ni^{2+}	$-12Dq + 3P$	$-3{,}56Dq + 3P$

Din analiza datelor de mai sus, reiese, în primul rînd, faptul că pentru nichelul (II) energia de stabilizare în cîmp octaedric este mult mai mare față de cea în cîmpul tetraedric; într-adevăr, în chimia coordinativă a nichelului se semnalează un număr mare de combinații complexe octaedrice dar foarte puțini compuși în care ionul de nichel să fie coordinat tetraedric. Alegerea acestei din urmă geometrii este dictată, după cum s-a sugerat în paragraful 12.2, la discuția numărului de coordinare 4, de efectele sterice provocate de liganzi.

În cazul ionului de cobalt (II), diferențele energetice dintre cele două stereochimii nu sînt mari, fapt ilustrat și de existența unui număr la fel de mare de combinații complexe octaedrice și tetraedrice ale cobaltului (II).

Aşa se explică de ce pentru combinaţia complexă $Copy_2Cl_2$ se cunosc două modificaţii (una monomeră, cu structură tetraedrică, cealaltă polimeră cu ionul de cobalt hexacoordinat), în timp ce compusul analog al nichelului, $Nipy_2Cl_2$, este cunoscut numai cu structură polimeră, ionul de Ni(II) avînd numărul de coordinare 6 (vezi formula VII, de la începutul capitolului).

Cunoaşterea valorii medii a energiei de împerechere a electronilor ca şi a valorilor medii ale parametrilor de scindare, calculate în spectroscopia electronică, permit stabilirea naturii combinaţiilor complexe, respectiv de tip spin maxim (cîmp slab) sau spin minim (cîmp puternic).

În tabelul 12.9, se dau valori ale parametrului $10Dq$ calculate pentru ioni d^4, d^5, d^6 şi d^7 în speciile complexe $[M(H_2O)_6]^{n+}$ precum şi ale parametrului P calculate pentru ionii liberi. Trebuie precizat că

Tabelul 12.9. Valorile parametrului $10Dq$ în ionii complecşi $[M(H_2O)_6]^{n+}$ şi ale energiei de împerechere a electronilor în ioni gazoşi

d^n	Ion	$10Dq$ (cm^{-1})	P (cm^{-2})
d^4	Cr^{2+}	13900	20400
	Mn^{3+}	21000	25200
d^5	Mn^{2+}	7800	23800
	Fe^{3+}	13700	29900
d^6	Fe^{2+}	10400 ; 33000[a]	19150
	Co^{3+}	13000[b] ; 23000[c]	23600
d^7	Co^{2+}	9300	20800

[a] Calculat pentru $[Fe(CN)_6]^{4-}$
[b] Calculat pentru $[CoF_6]^{3-}$
[c] Calculat pentru $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

valorile lui P în combinaţiile complexe sînt cu 15 pînă la 30% mai mici decît cele prezentate în tabel (fenomenul este general şi poartă denumirea de *efect nefelauxetic*). Dintre concluziile care se pot desprinde analizînd datele din tabel, se menţionează :

— combinaţiile complexe ale Fe(II) pentru care $10Dq > 19150$ cm^{-1} se caracterizează printr-o stare fundamentală cu $S = 0$ şi deci o comportare diamagnetică (de exemplu $K_4[Fe(CN)_6]$);

— combinaţiile complexe ale Co(III) cu $10Dq > 23600$ cm^{-1} sînt, de asemenea, diamagnetice. Această condiţie este îndeplinită practic în toate combinaţiile complexe ale cobaltului(III), cu excepţia $[CoF_6]^{3-}$;

— în cazul în care $10Dq \approx P$, combinaţiile complexe se caracterizează printr-un echilibru

$$\text{spin maxim} \rightleftharpoons \text{spin minim}$$

şi, deci, prin anomalii ale proprietăţilor magnetice (v. 12.4.2).

Trecerea de la combinaţiile complexe cu spin maxim la cele cu spin minim pentru configuraţia electronică d^6, funcţie de tăria cîmpului cristalin, este ilustrată în figura 12.18. Se observă că panta dreptei ce reprezintă variaţia energiei cu tăria cîmpului cristalin este mai mare în cazul cîmpului puternic decît în cel al cîmpului slab (conform datelor din tabelul 12.8).

Parametrul cel mai important în teoria cîmpului cristalin este, firește, parametrul de scindare, $10Dq$, și eforturile chimiștilor anorganicieni au fost dirijate în primul rînd spre măsurarea lui. Ambiția acestei teorii de a evalua cantitativ *a priori*, numai din interacțiuni electrostatice, scindările nivelelor d ale ionului metalic a eșuat chiar pentru combi-

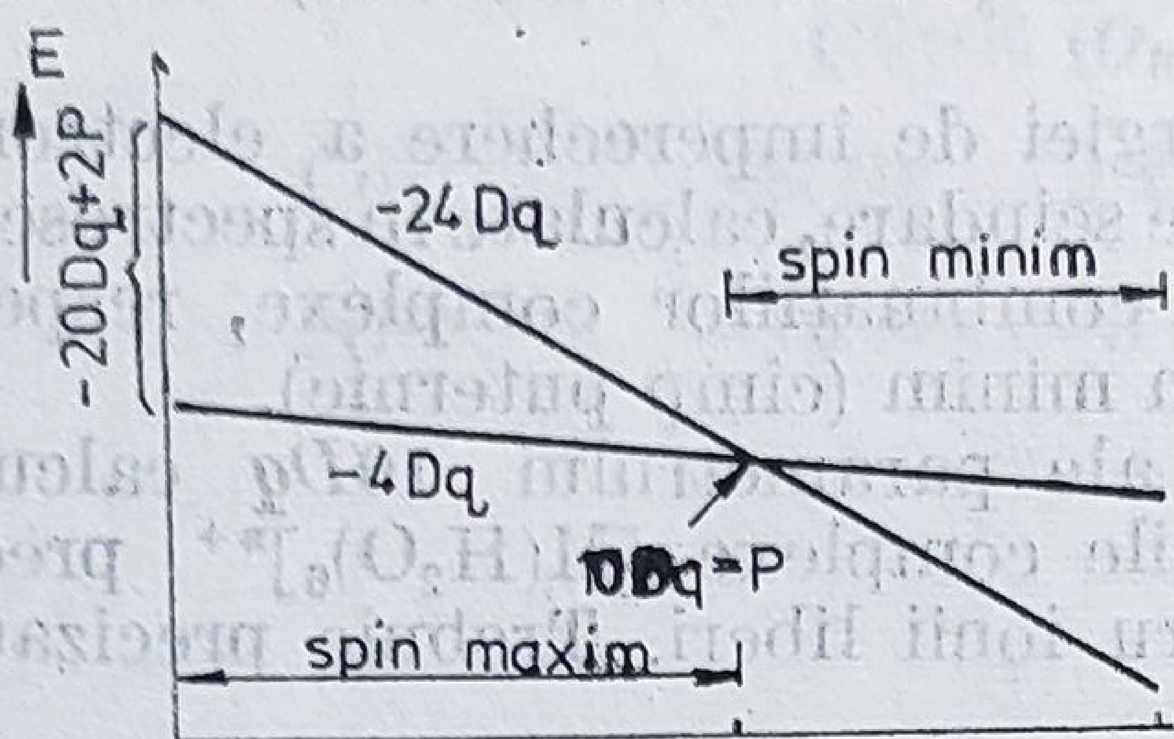
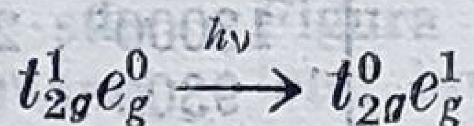


Figura 12.18. — Relația dintre energia de împerechere a electronilor (2P) și energia de stabilizare în cîmp cristalin pentru ioni d^6.

națiile complexe considerate ca avînd un preponderent caracter ionic, ca în cazul ionului complex $[Ti(III)F_6]^{3-}$. Valorile calculate teoretic sînt cu mult mai mici decît cele măsurate experimental. De aceea, mărimile energetice în teoria cîmpului cristalin sînt considerate ca parametri semiempirici, evaluabili experimental, în special pe baza spectrelor electronice.

Într-adevăr, revenind asupra figurii 12.12 (cazul d^1), se constată că, prin absorbție de energie, electronul din orbitalii degenerați t_{2g} poate fi excitat în nivelele e_g:



$$t_{2g}^1 e_g^0 \xrightarrow{h\nu} t_{2g}^0 e_g^1$$

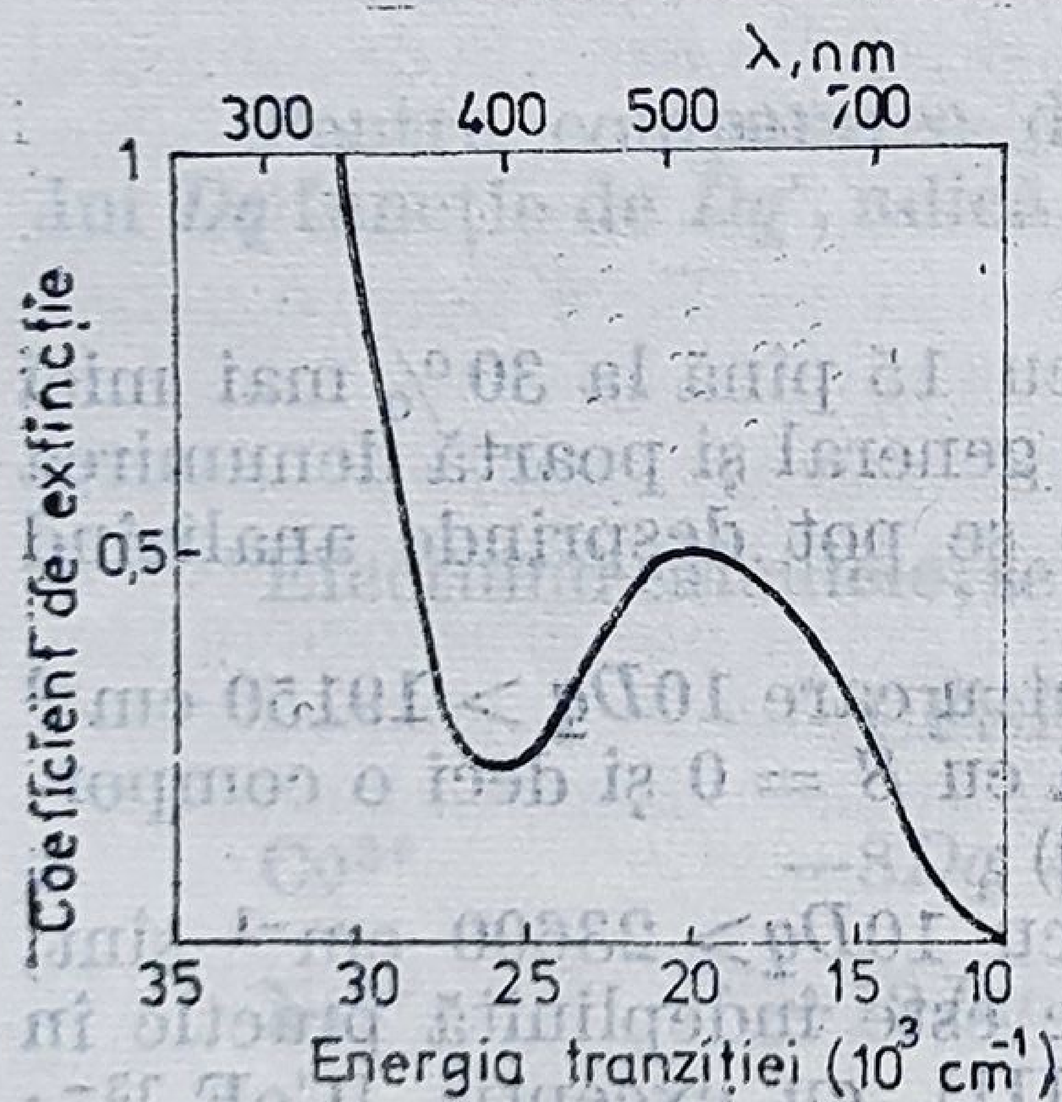


Figura 12.19. — Spectrul de absorbție al ionului complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ în soluție apoasă.

Iau naștere astfel spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe care, iată, pot fi abordate în teoria cîmpului cristalin. Energia necesară tranziției unui electron între subnivelele rezultate prin scindarea orbitalilor d în cîmp cristalin poate fi furnizată, întîmplător, de radiațiile din domeniul vizibil, fapt care explică de ce imensa majoritate a combinațiilor complexe sînt colorate*. În figura 12.19 este reprezentat spectrul de absorbție al unei soluții apoase 0,1 M care conține ionul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Banda cu maximul situat la 493 nm este datorată tranziției $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$ sau, în limbaj spectroscopic:



$$^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$$

Energia acestei tranziții este de 20300 cm^{-1}, ceea ce mai înseamnă:

$$20300\ \text{cm}^{-1} \frac{1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{83{,}6\ \text{cm}^{-1}} = 243\ \text{kJ/mol} = 58{,}0\ \text{kcal/mol}$$

* Domeniul vizibil (400—800 nm) cuprinde radiații cu energie între 25000—12500 cm^{-1}. Prin urmare, vor fi colorate, pentru om cel puțin, acele substanțe care prezintă absorbție în domeniul respectiv.

În cazul simplu al unui ion avînd configurația d^1, energia corespunzătoare singurei benzi atribuite unei tranziții $d-d$ reprezintă chiar valoarea parametrului de scindare $10Dq$. Pentru celelalte configurații electronice, evaluarea din spectrele electronice a parametrului de scindare este mai complicată, întrucît intervin diferitele interacțiuni ale electronilor.

Din analiza unui mare număr de date experimentale se pot face unele generalizări referitoare la mărimea parametrului $10Dq$, și anume:

1) parametrul de scindare crește cu 30–50% la trecerea de la configurația $3d^n$ la $4d^n$ și cam cu tot atît la trecerea $4d^n-5d^n$. Se dau spre exemplificare hexaminele:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}: 10Dq = 23000\ cm^{-1};$$

$$[Rh(NH_3)_6]^{3+}: 10Dq = 34000\ cm^{-1};$$

$$[Ir(NH_3)_6]^{3+}: 10Dq = 41000\ cm^{-1}$$

2) parametrul de scindare este cu 40 pînă la 80% mai mare pentru cationii tripozitivi față de cei bipozitivi (comparați, de pildă, datele din tabelul 12.9!);

3) parametrii de scindare pentru complecșii tetraedrici sînt cu 40–50% mai mici decît cei determinați pentru complecșii octaedrici. Interesant este că această constatare coincide cu previziunea teoretică a teoriei cîmpului cristalin (relația 12.13);

4) pentru majoritatea cationilor bipozitivi $3d^n$, în simetrie octaedrică, parametrul $10Dq$ are valori cuprinse între 8000 și 14000 cm^{-1};

5) desigur că, nu în ultimul rînd, un rol important în determinarea mărimii parametrului de scindare îl joacă liganzii. Asupra acestui aspect se va reveni la discutarea seriilor spectrochimice ale liganzilor, în care aceștia sînt ordonați după valorile parametrului de scindare (v. 12.4.1).

Ce se întîmplă cu orbitalii d în cazul cîmpurilor cu simetrii încă mai joase decît cele octaedrice sau tetraedrice? Teoria cîmpului cristalin prevede o ridicare suplimentară a degenerării nivelelor d, respectiv a termenilor spectrali, sugerînd o complexitate mai mare a spectrelor electronice, fapt, de altfel, confirmat experimental. În figura 12.20 s-au reprezentat scindările orbitalilor d, pentru diferite geometrii și numere de coordinare. Au fost indicate și grupurile de simetrie cărora le aparțin sistemele respective.

În legătură cu diagrama din figura 12.20 trebuie făcută precizarea că trecerea:



$$\underset{O_h}{[MA_6]} \rightarrow \underset{D_{4h}}{trans\text{-}[MA_4B_2]} \rightarrow \underset{D_{4h}}{[MA_4]}$$

Figura 12.20. — Scindarea orbitalilor d în cîmpuri cristaline de diferite simetrii.

care poate fi tratată formal în limbajul teoriei grupurilor (încercați!) are ca sens fizic îndepărtarea progresivă a liganzilor dispuși pe axa z (la limită, îndepărtarea completă a acestora duce la formarea unui complex plan-pătrat).

Observați însă că simetria mai scăzută a cîmpului se poate datora fie unei distorsiuni a octaedrului (cei șase liganzi fiind identici), fie naturii diferite a liganzilor prezenți în sfera de coordinare, care poate implica, bineînțeles, și distanțe M—A și M—B diferite. Observați, de asemenea, că de exemplu în speciile complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ și $[Co(NH_3)Cl]^{2+}$ ionul de Co(III) este *coordinat octaedric* dar în cel de al doilea caz *simetria* este mai joasă.

Teoria cîmpului cristalin a reușit abordarea unui număr mai mare de proprietăți ale combinațiilor complexe, tratînd în mod coerent, chiar dacă numai semicantitativ, aspecte legate de stereochimia, spectrele electronice și comportarea magnetică a combinațiilor complexe. Neconcordanța semnalată anterior între valorile calculate și experimentale ale parametrului de scindare provine din premisa artificială a unei interacțiuni pur electrostatice a ionului metalic cu liganzii. Evoluția chimiei cuantice a împins și teoria generală a legăturii chimice în combinațiile complexe spre teoria orbitalilor moleculari, prin considerarea acoperirilor între orbitalii ionului metalic și cele ale liganzilor.

12.3.3. TEORIA ORBITALILOR MOLECULARI

Numeroase date furnizate de arsenalul tehnicilor experimentale utilizate curent în chimia coordinativă (spectroscopie electronică și de vibrație, spectroscopie Mössbauer, RES sau RMN; măsurări magnetice etc.) sugerau necesitatea luării în considerare a caracterului covalent al legăturii metal-ligand. La aceeași concluzie conducea și neconcordanța amintită mai sus dintre valorile teoretice (din teoria cîmpului cristalin) și cele experimentale ale parametrului de scindare.

Din acest motiv, mărimile energetice din aproximația cîmpului cristalin au fost considerate ca parametri evaluabili experimental, ceea ce a condus la modelul de cîmp al liganzilor.

Bazele *teoriei cîmpului liganzilor* au fost puse în anii '30, de J. H. Van Vleck, care a sugerat că atît teoria legăturii de valență cît și cea a cîmpului cristalin sînt cazuri particulare ale unei tratări generale în teoria orbitalilor moleculari.

Ulterior, s-a demonstrat echivalența, justificată prin considerente de simetrie, pe baza teoriei grupurilor, dintre teoria cîmpului cristalin și teoria orbitalilor moleculari *sub formă parametrică*.

Cel mai ades pe baza spectrelor electronice, principalele mărimi evaluabile semiempiric sînt parametrul de scindare, $10Dq$, și parametrul de repulsie interelectronică, B. Micșorarea repulsiei dintre electroni, comparativ cu aceea din ionul liber, este pusă pe seama creșterii caracterului covalent al legăturii metal-ligand, respectiv pe seama participării orbitalilor t_{2g} și e_g la formarea orbitalilor moleculari, (*efectul nefelauxetic*).

În tabelul 12.10 sînt prezentați parametrii $10Dq$, B și B_0, derivați din analiza spectrelor electronice, pentru cîteva combinații complexe (B_0 reprezintă parametrul de repulsie interelectronică al ionului liber, iar B este parametrul seriei nefelauxetice *, $\beta = B/B_0$). Valorile apropiate de unitate ale lui β sugerează o interacțiune predominant electrostatică a ionului metalic cu liganzii (ca în cazul fluorurilor de nichel și mangan din tabel); dimpotrivă, valorile mici ale parametrului seriei nefelau-

* Seria nefelauxetică și seria spectrochimică a liganzilor vor fi comentate în detaliu la studiul spectrelor electronice ale combinațiilor complexe (v. 12.4.1).

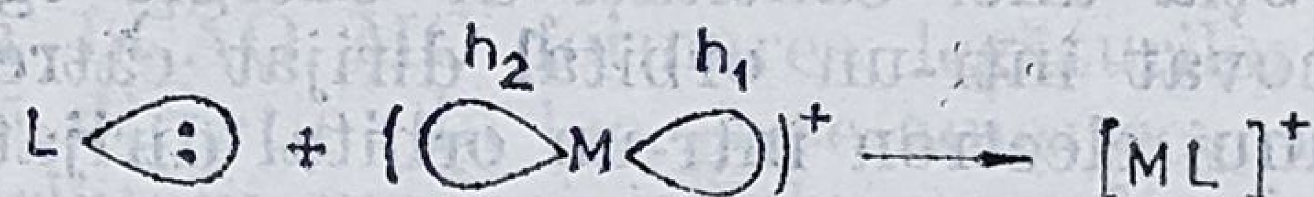
xetice indică o interacțiune metal-ligand cu un pronunțat caracter covalent. Prin urmare, tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe după modelul cîmpului cristalin poate fi considerată ca un caz limită în teoria orbitalilor moleculari, respectiv acela al neacoperirii orbitalilor metalului cu cei ai liganzilor. La cealaltă extremă se situează combinațiile complexe caracterizate printr-o acoperire maximă a orbitalilor implicați în formarea legăturilor metal-ligand.

Tabelul 12.10. Parametrii electronici determinați semiempiric (cm^{-1})

Combinația complexă	$10Dq$	B(complex)	B_0(M^{n+}gazos)	β
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17400	725	918	0,79
$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$	17500	620		0,68
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21600	650		0,71
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	940	1041	0,90
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10800	890		0,86
$(Ni(II)F_6)$ (în NiF_2)	7500	960		0,92
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	18000	540	1100	0,49
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900	620		0,56
$(Mn(II)F_6)$ (în MnF_2)	8000	845	900	0,94

Trebuie precizat că, totuși, tratarea *ab initio* * a legăturii chimice în teoria orbitalilor moleculari, cea mai generală și mai potrivită pentru studiul legăturii chimice, este o sarcină extrem de dificilă. De aceea, au fost puse la punct, de-a lungul timpului, numeroase metode semiempirice de calcul, fapt care face ca teoria cîmpului liganzilor să aibă încă o largă răspîndire. Piatra de încercare a oricărei astfel de metode o constituie evaluarea parametrului de scindare, $10Dq$.

Pentru o mai bună înțelegere a punctelor de vedere ale celor două teorii — a cîmpului cristalin și a orbitalilor moleculari — se va analiza, din perspectiva acestora, interacțiunea ionului metalic M^+ cu un ligand, L, caracterizat prin prezența unei perechi de electroni neparticipanți:



În fond, procesul formulat mai sus reprezintă interacțiunea unui acid Lewis cu o bază Lewis. Ionul metalic, M^+, posedă doi orbitali hibrizi *sp*, fie ei h_1 și h_2, inițial degenerați, în care este plasat un electron. Sub influența efectului perturbator al perechii de electroni neparticipanți ai ligandului L, va avea loc ridicarea degenerării acestor orbitali hibrizi, respectiv va avea loc o scindare a lor într-un orbital h_1' de energie mai joasă și un altul, h_2', de energie mai mare (acesta din urmă este dirijat către orbitalul ocupat cu perechea de electroni neparticipanți ai ligandului). Electronul neîmperecheat al ionului metalic va ocupa orbitalul de energie mai joasă, h_1'. Separarea $h_2' - h_1'$ reprezintă parametrul $10Dq$. Este modelul teoriei cîmpului cristalin (fig. 12.21a).

* Pornind numai de la expresiile funcțiilor de undă.

În teoria orbitalilor moleculari, se ia în considerare *acoperirea* orbitalului metalului, h_2, și al ligandului, rezultînd doi orbitali moleculari : de *legătură*, φ_b, și de *antilegătură*, φ_a. Al doilea orbital al metalului, h_1, nefiind dirijat către cel al ligandului, nu participă la formarea legăturii

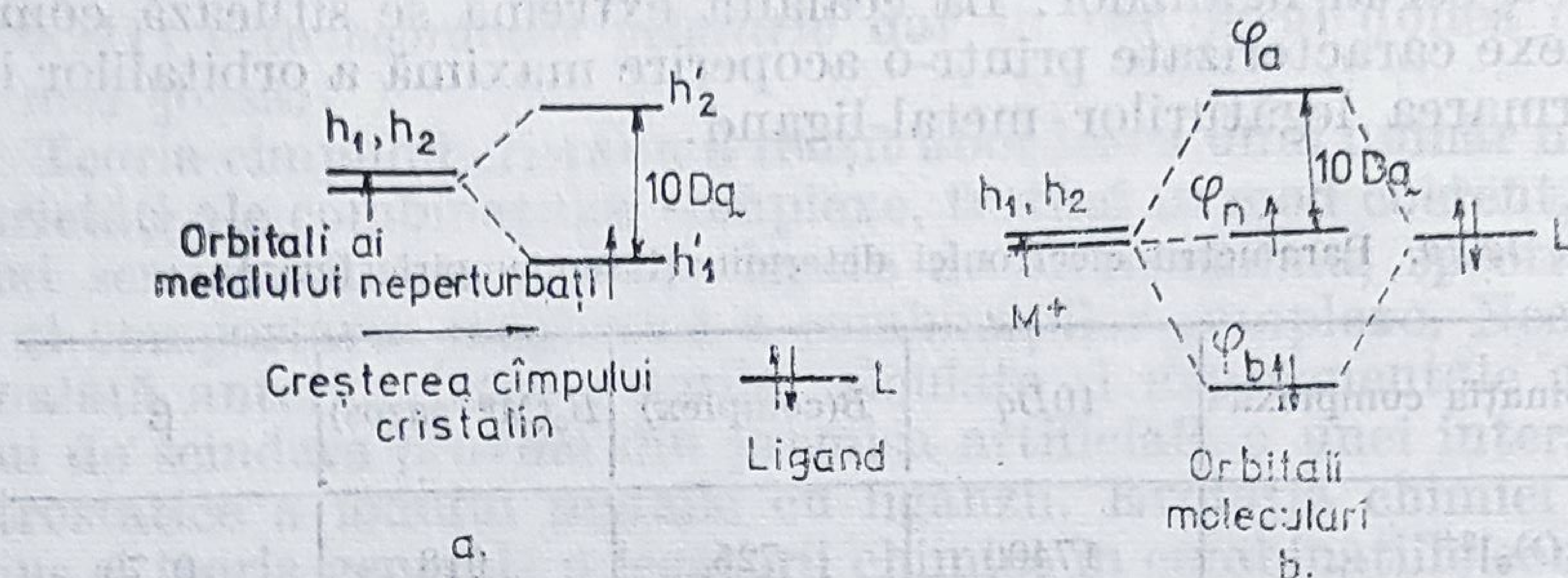


Figura 12.21. — Descrierea interacțiunii metal-ligand pentru compusul ipotetic $[ML]^+$ în a) teoria cîmpului cristalin ; b) teoria orbitalilor moleculari.

și deci nu își modifică energia (el rămîne, deci, ca orbital de *nelegătură*, φ_n) :

$$\varphi_b = N(h_2 + \lambda\psi_L)$$

$$\varphi_a = N(h_2 - \lambda\psi_L) \qquad (12.14)$$

(λ reprezintă coeficientul de amestecare, iar N factorul de normare).

Energia sistemului va fi minimă dacă cei trei electroni vor fi dispuși astfel : $(\varphi_b)^2(\varphi_n)^1(\varphi_a)^0$ (fig. 12.21b).

Separarea energetică dintre orbitalul de antilegătură, φ_a, și cel de nelegătură, φ_n, care este totodată energia corespunzătoare primei tranziții electronice, reprezintă, din nou, parametrul $10Dq$, de data aceasta în limbajul teoriei orbitalilor moleculari.

Concluziile celor două tratări teoretice sînt, în multe privințe, asemănătoare :

— electronul neîmperecheat al ionului metalic este plasat într-un orbital situat cît mai departe de ligand ;

— prin absorbția unei cantități de energie egală cu $10Dq$, acest electron este promovat într-un orbital dirijat către ligand ;

— prezența unui electron într-un orbital dirijat către ligand *destabilizează* sistemul ;

— separarea energetică $10Dq$, măsurată prin energia tranziției electronice respective, este proporțională cu gradul de interacțiune M—L.

Se amintește faptul că orbitalii atomici implicați în realizarea unei legături covalente trebuie să îndeplinească anumite condiții : să aibă energii apropiate și să aibă aceeași simetrie (respectiv să constituie baze pentru aceeași reprezentare ireductibilă a grupului căruia îi aparține molecula respectivă). Prin urmare, în cazul în care energia orbitalilor liganzilor este mult mai coborîtă decît a celor ai metalului, interacțiunea celor doi parteneri este de natură preponderent ionică și va fi descrisă bine de teoria cîmpului cristalin. Dacă, dimpotrivă, diferența de energie dintre acești orbitali este mică și condițiile de simetrie sînt îndeplinite, este favorizată formarea legăturilor covalente. Cazul (b) din figura 12.21 este cel ideal, în care energiile orbitalilor implicați în formarea legăturii covalente sînt identice. Creșterea electronegativității atomului donor din

molecula ligandului echivalează cu scăderea energiei orbitalilor acestuia, astfel încît, ținînd seama de efectul cîmpului cristalin și de posibilitatea, chiar redusă, de acoperire a orbitalilor atomilor metalului și ligandului, interacțiunea metal-ligand este descrisă de o diagramă de tipul celei din figura 12.22.

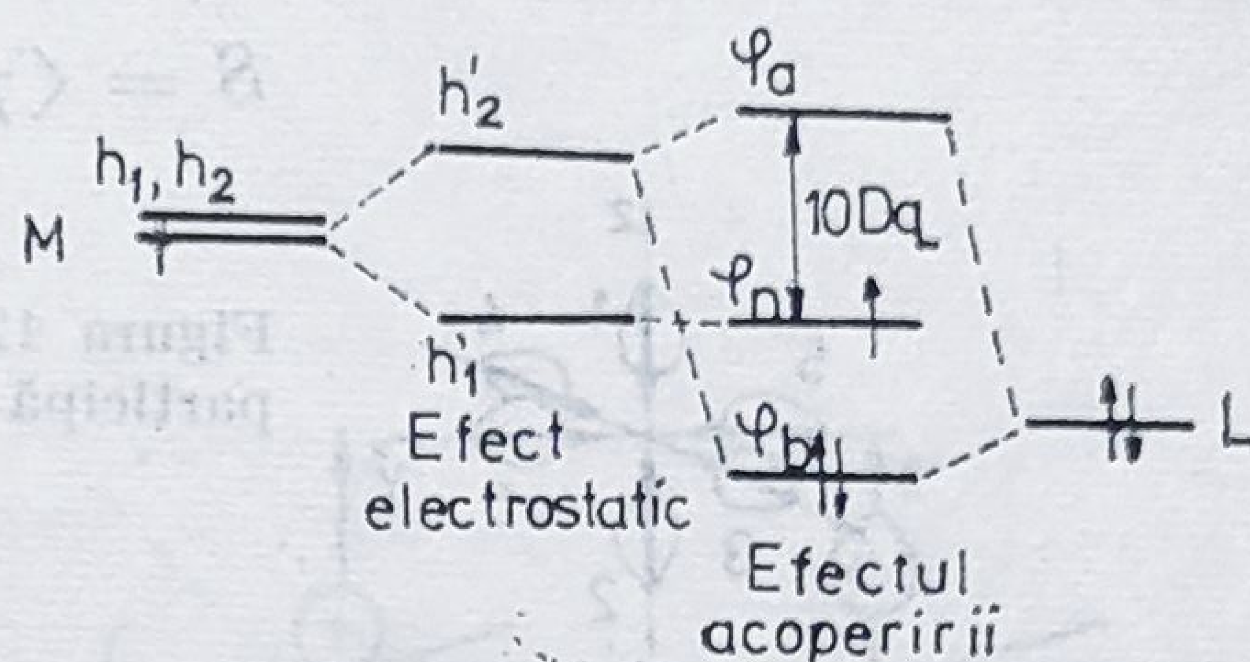


Figura 12.22. — Diagrama orbitalilor moleculari pentru ionul complex $[ML]^+$ cu caracter pronunțat ionic.

Dacă în teoria legăturii de valență, elaborată și popularizată de Pauling, domina imaginea unor legături metal-ligand localizate, în teoria orbitalilor moleculari se pornește de la ideea că se formează orbitali moleculari policentrici (σ, π) care se extind asupra ionului metalic central și asupra unora sau tuturor liganzilor.

Primul pas către construirea orbitalilor moleculari, pe baza principiului LCAO MO, îl constituie analiza simetriei sistemului poliatomic considerat, prin aplicarea teoriei grupurilor. Orbitalii moleculari obținuți trebuie să constituie baze pentru unele reprezentări ireductibile ale grupului căruia îi aparține molecula.

Deoarece atît în teoria cîmpului cristalin cît și în teoria orbitalilor moleculari se ține seama de proprietățile de simetrie ale sistemelor considerate, se înțelege cu ușurință faptul că, în formă parametrică, cele două tratări sînt echivalente.

Se consideră, pentru început, cazul unei combinații complexe octaedrice în care se stabilesc numai legături σ metal-ligand. Un astfel de exemplu îl constituie ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

În teoria legăturii de valență legăturile metal-ligand erau considerate ca localizate și realizate pe seama a șase orbitali hibrizi sp^3d^2 ai ionului de cobalt, care constituiau o bază pentru o reprezentare a grupului O_h. Fiecare orbital hibrid se acoperea apoi cu un orbital provenit de la ligand.

În aproximația LCAO MO formarea legăturilor metal-ligand este abordată dintr-o altă direcție: în loc să se amestece, respectînd proprietățile de simetrie, orbitalii puri ai ionului metalic și să se suprapună cu cîte un orbital de la un singur ligand, se amestecă mai întîi, după regulile teoriei grupului, orbitalii liganzilor, rezultînd combinații liniare de anumite simetrii numite orbitali de grup ai liganzilor, LGO (*ligand group orbitals*) sau orbitali de simetrie. Fiecare astfel de orbital se amestecă apoi cu un orbital pur al ionului metalic, de aceeași simetrie, rezultînd doi orbitali policentrici, unul de legătură, celălalt de antilegătură. În formalismul LCAO MO, relațiile 12.14 devin:

$$\varphi = N(\chi_M + \lambda \sum_i a_i \psi_i) \qquad (12.15)$$

unde χ_M reprezintă orbitalul atomic al metalului de o anumită simetrie, termenul $\sum_i a_i \psi_i$ reprezintă orbitalul de grup al liganzilor care se mai notează simplu, L, a_i sînt coeficienții cu care participă orbitalii liganzilor,

ψ_i, la formarea LGO, dictate de considerente de simetrie. Factorul de normare este dat de relația bine cunoscută :

$$N = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2} \tag{12.16}$$

în care S reprezintă integrale de acoperire :

$$S = \langle \chi_M | L \rangle \tag{12.17}$$

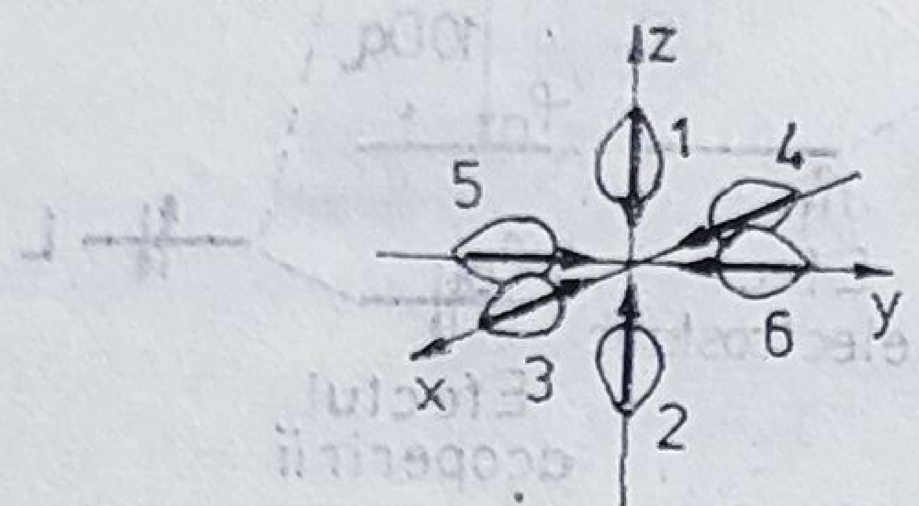


Figura 12.23. — Orbitalii liganzilor care participă la formarea legăturilor σ cu ionul metalic.

Pentru construirea orbitalilor de grup ai liganzilor, se consideră orbitalii hibrizi sp^3 ai moleculelor de amoniac din combinația complexă analizată plasați în vîrfurile unui octaedru regulat și li se asociază cîte un vector orientat către ionul central (fig. 12.23). Cei 6 vectori reprezintă o bază pentru o reprezentare hexadimensională a grupului O_h :

O_h	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2'$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_2$	$\hat{i}$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{S}_6$	$3\hat{\sigma}_h$	$6\hat{\sigma}_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Reprezentarea Γ_σ se descompune apoi cu ajutorul relației 12.1 în reprezentările ireductibile :

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u} \tag{12.18}$$

Orbitalii puri ai ionului metalic central care pot fi implicați în realizarea legăturilor sînt $3d$, $4s$ și $4p$ și anume (v. tab. 12.5) :

— orbitalul $4s$ constituie o bază pentru reprezentarea A_{1g} ;

— orbitalii $4p$ constituie baza pentru reprezentarea T_{1u} ;

— orbitalii d constituie baze pentru reprezentările E_g (d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$) și $T_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$. Prin urmare, ținînd seama de simetria orbitalilor de grup ai liganzilor (relația 12.18), vor putea participa la formarea legăturilor de tip σ numai orbitalii $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$ și $3d_{z^2}$.

În figura 12.24 sînt reprezentați orbitalii de grup ai liganzilor, de anumite simetrii și cei ai ionului metalic, de aceeași simetrie.

Construirea orbitalilor de grup ai liganzilor se realizează, în majoritatea cazurilor, cu ușurință : în combinația liniară a orbitalilor liganzilor vor intra acei orbitali care sînt orientați către lobii orbitalului pur al ionului metalic de o anumită simetrie (fig. 12.24). Semnul cu care se ia funcția orbitalului ligandului coincide cu polaritatea lobului orbitalului ionului metalic iar coeficientul a_i este proporțional cu amplitudinea funcției în lobul respectiv. Prin normare orbitalii de simetrie căutați au expresiile :

$$L_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$L_{E_g}^{a} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$L_{E_g}^{b} = \frac{1}{2}(\sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6) \tag{12.19}$$

$$L^{a}_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2);$$

$$L^{b}_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_6 - \sigma_5);$$

$$L^{c}_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_4)$$

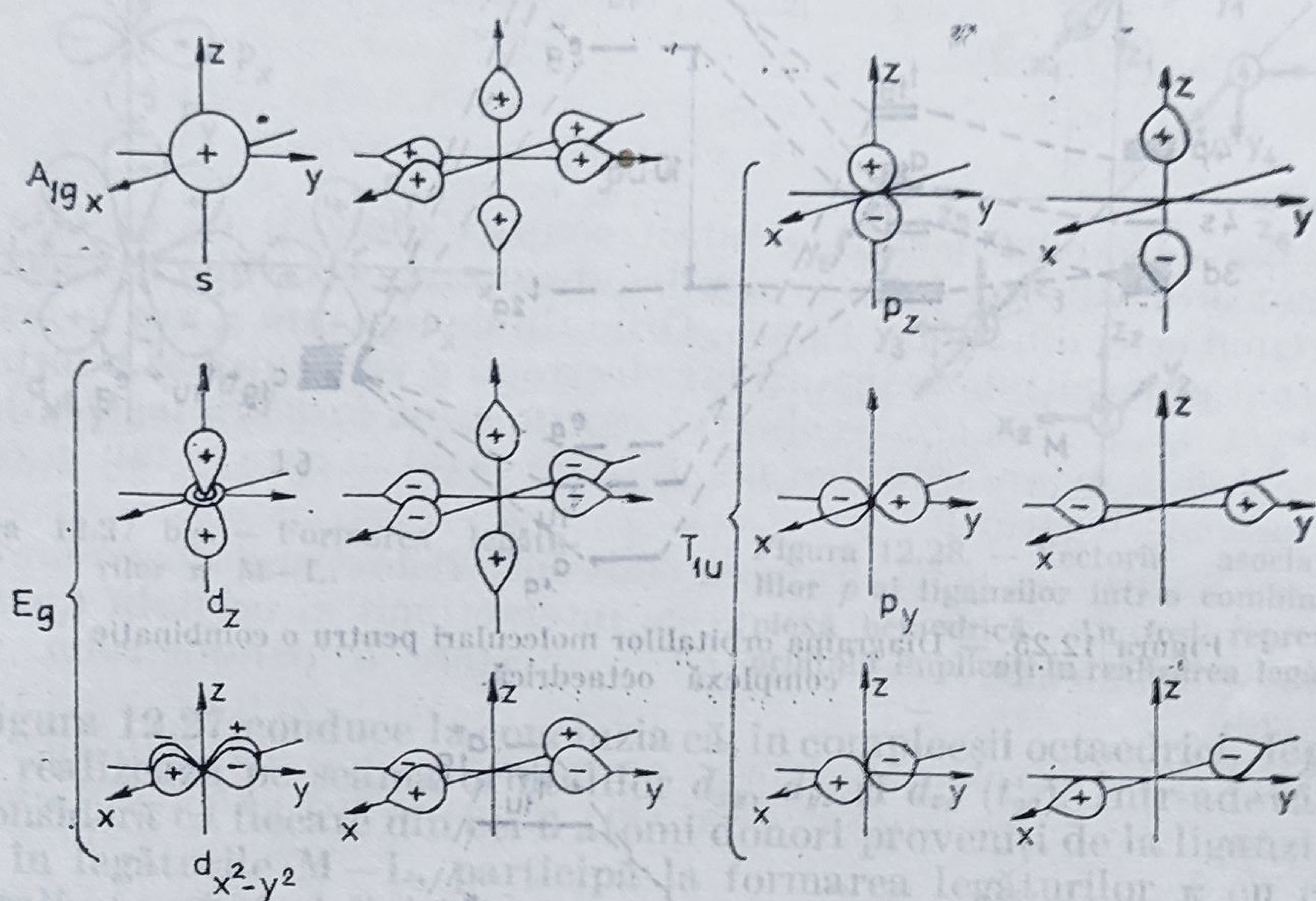


Figura 12.24. — Formarea orbitalilor moleculari de tip σ în combinațiile complexe cu simetrie octaedrică.

Acum se pot construi orbitalii moleculari. De exemplu:

$$\varphi_{a_{1g}} = N\left[\chi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\lambda(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)\right] \qquad (12.20)$$

Scrieți expresiile celorlalți orbitali moleculari!

Cele discutate mai sus ca și modelul simplu ilustrat în figura 12.21 și 12.22 permit construirea, în mod calitativ, a diagramei orbitalilor moleculari pentru un complex octaedric (fig. 12.25).

Cei 6 orbitali moleculari de legătură (a_{1g}, t_{1u}, e_g) sînt ocupați cu 12 electroni, proveniți de la liganzi. Orbitalul t_{2g} aparține exclusiv ionului metalic, fiind un orbital de nelegătură; prima stare antiliantă, e_g^*, este localizată, de asemenea, pe ionul metalic iar separarea energetică $e_g^* - t_{2g}$ reprezintă parametrul $10Dq$. Dacă acesta este mai mare decît energia medie de împerechere a electronilor, va avea loc mai întîi ocuparea cu electroni a orbitalilor t_{2g}, rezultînd combinațiile complexe de tip spin minim. Este cazul ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (fig. 12.26) caracterizat printr-o comportare diamagnetică. Dacă parametrul $10Dq$ este mai mic decît energia de împerechere a electronilor, atunci orbitalii t_{2g} și e_g^* vor fi ocupați cu electroni potrivit regulii lui Hund, rezultînd sisteme de tip spin maxim.

În teoria orbitalilor moleculari, ca și în cea a legăturii de valență, se ia în considerare și posibilitatea realizării unor legături π metal-ligand, în care sînt implicați orbitali cu simetrii potrivite, de regulă legături $d_\pi - p_\pi$, dar și $d_\pi - d_\pi$ sau $d_\pi - \pi^*$ (π^* reprezintă un orbital de antilegătură al ligandului) (fig. 12.27).

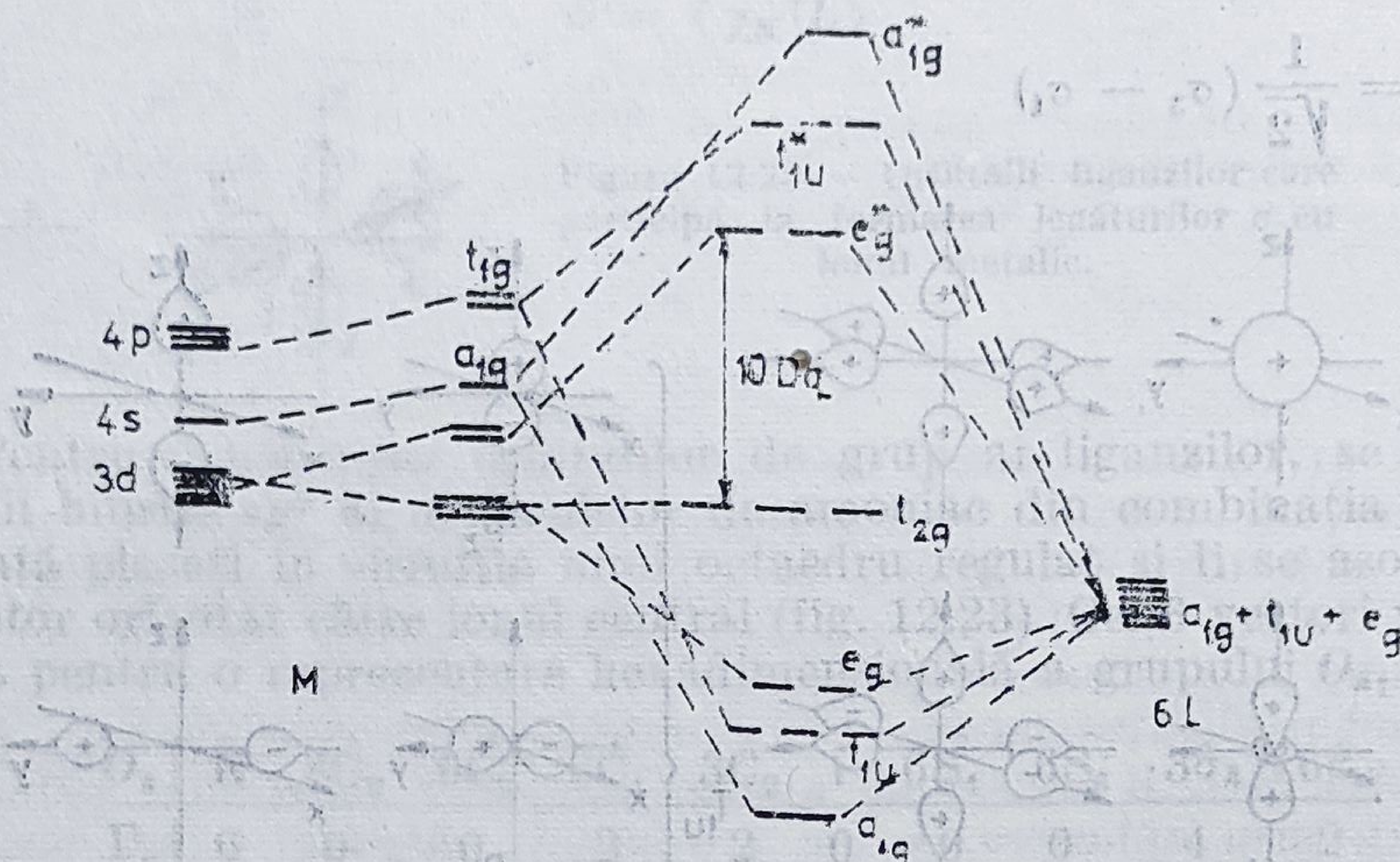


Figura 12.25. — Diagrama orbitalilor moleculari pentru o combinație complexă octaedrică.

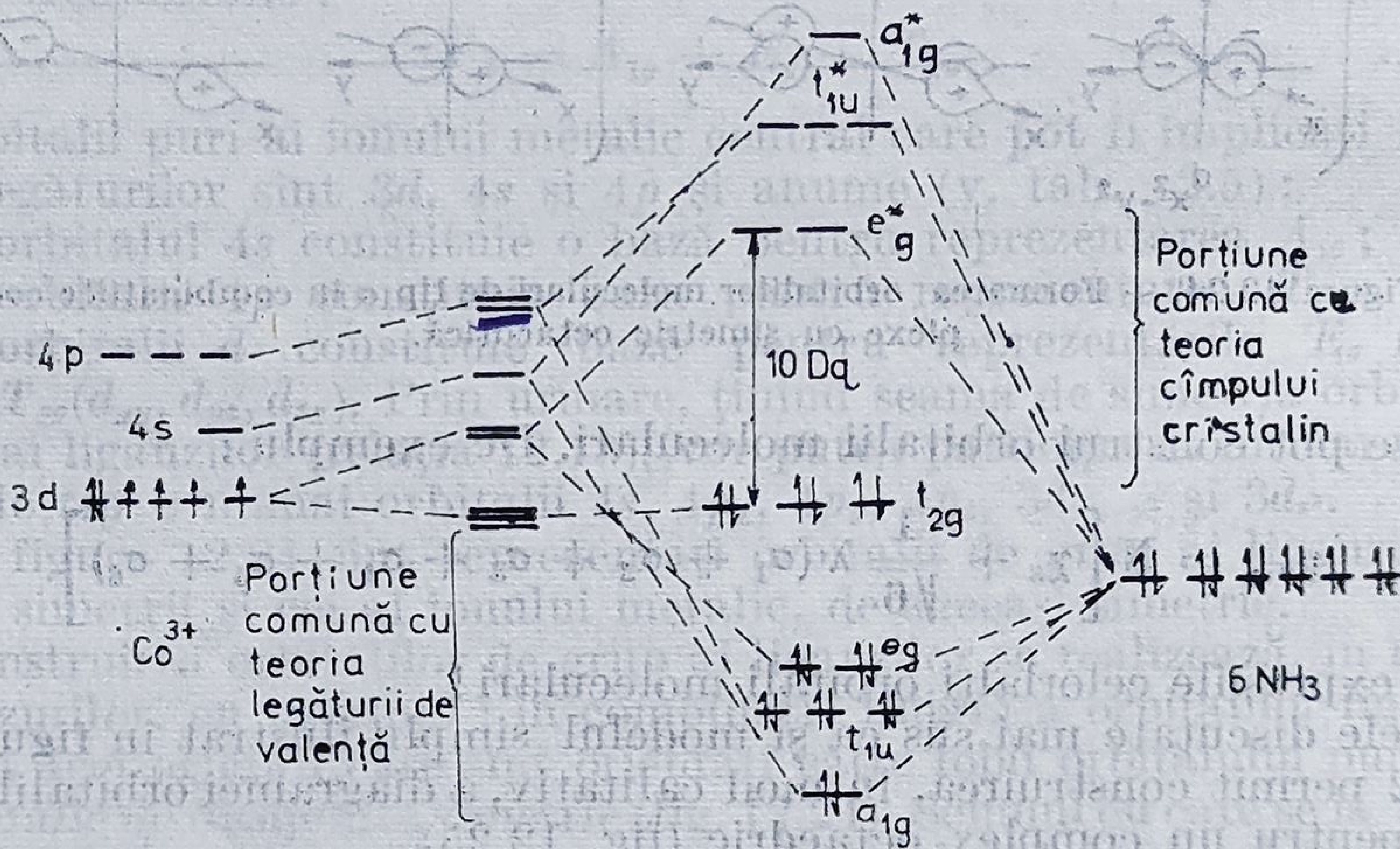


Figura 12.26. — Diagrama orbitalilor moleculari pentru ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

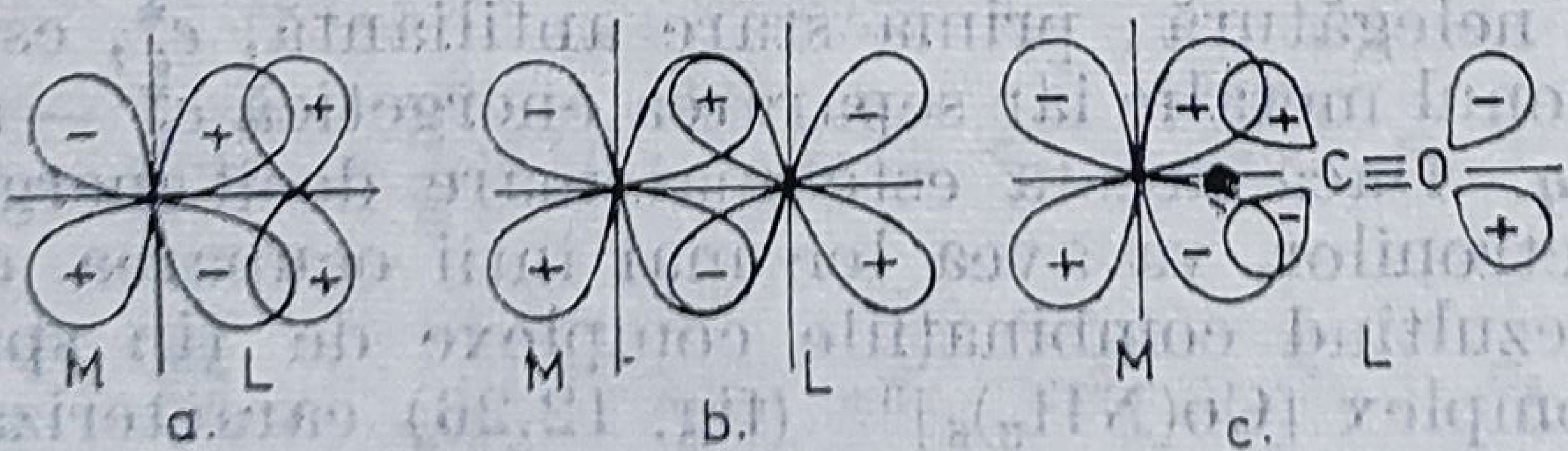


Figura 12.27. — Tipuri de legături π metal-ligand: a) $d_\pi - p_\pi$; b) $d_\pi - d_\pi$; c) $d_\pi - \pi^*$.

Analiza posibilităților de realizare a legăturilor π metal-ligand trebuie completată cu ideea că liganzii pot avea proprietăți fie π-donoare, fie π-acceptoare.

Alegerea orbitalilor implicați în formarea legăturilor π se face, de asemenea, pe baza considerentelor de simetrie. Fie, pentru început, cazul unui complex octaedric. În figura 12.27 bis sînt reprezentați orbitalii ionului metalic și a doi dintre liganzi, care formează legături π; punctat s-au figurat orbitalii implicați în legături σ. Extinderea imaginii furnizate

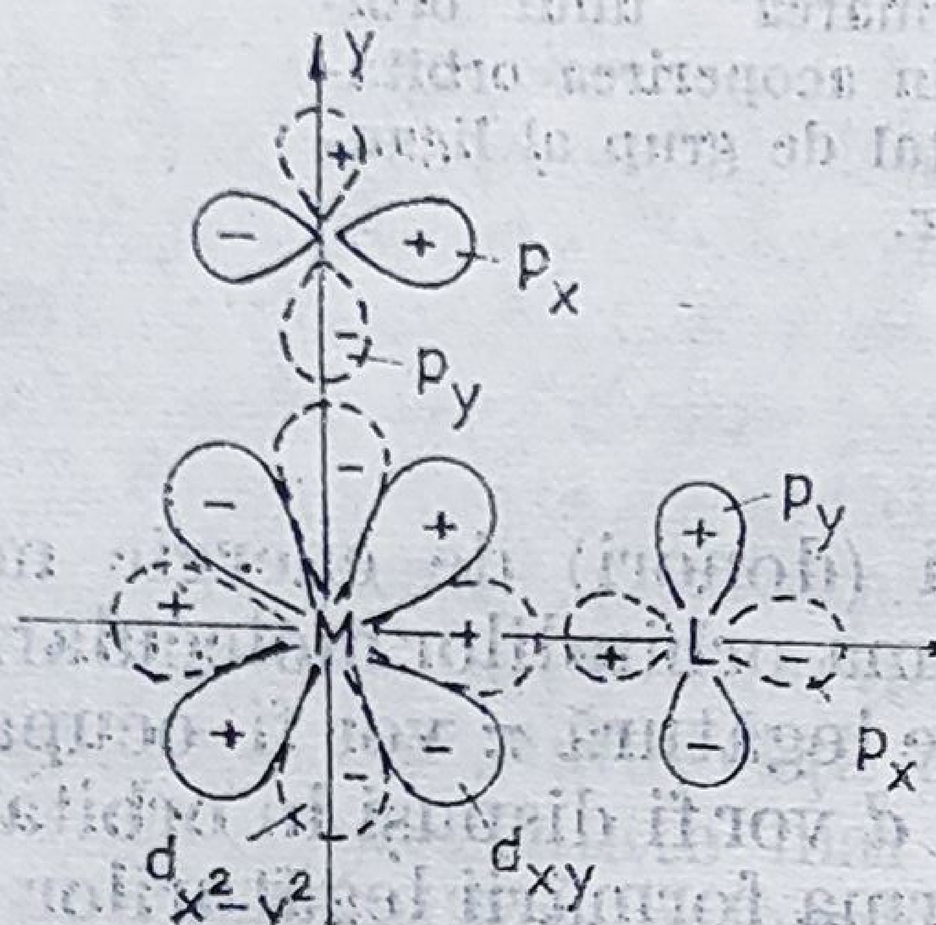


Figura 12.27 bis. — Formarea legăturilor π M—L.

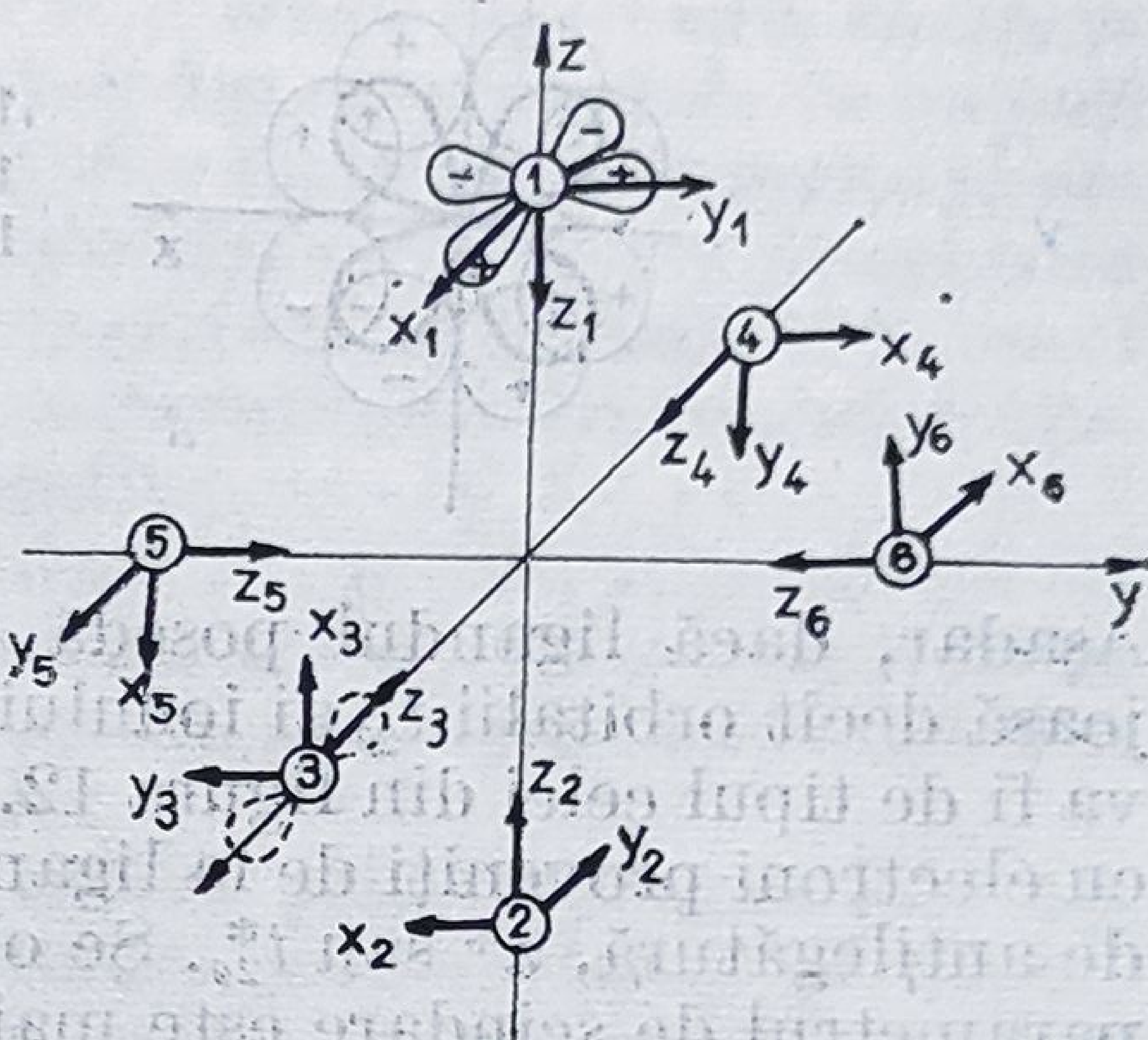


Figura 12.28. — Vectorii asociați orbitalilor p ai liganzilor într-o combinație complexă octaedrică. Au fost reprezentați și orbitalii implicați în realizarea legăturilor σ.

de figura 12.27 conduce la concluzia că, în complecșii octaedrici, legăturile π se realizează pe seama orbitalilor d_{xy}, d_{yz} și d_{zx} (t_{2g}). Într-adevăr, dacă se consideră că fiecare din cei 6 atomi donori proveniți de la liganzi, implicați în legăturile M—L, participă la formarea legăturilor π cu cîte doi orbitali p(p_x și p_y, definiți în sistemele proprii de coordonare ale liganzilor, (fig. 12.28)) și dacă fiecăruia dintre acești orbitali i se asociază un vector, atunci ansamblul acestora constituie o reprezentare a grupului O_h, Γ_π. Descompunerea acesteia în reprezentări ireductibile conduce la:

$$\Gamma_\pi = T_{1u} + T_{1g} + T_{2g} + T_{2u} \tag{12.21}$$

Dintre orbitalii ionului metalic au simetrie potrivită formării legăturilor π orbitalii $4p$ (bază pentru reprezentarea ireductibilă T_{1u}) însă aceștia sînt deja implicați în formarea legăturilor σ și orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (baze pentru reprezentarea T_{2g}). Orbitalii de grup ai liganzilor de simetrie T_{1g} și T_{2u} rămîn nelianți întrucît ionul metalic nu posedă orbitali de această simetrie; același lucru este valabil și pentru LGO de simetrie T_{1u}. Prin urmare, în complecșii octaedrici, numai orbitalii t_{2g} ai ionului metalic participă la realizarea legăturilor π cu liganzi, rezultînd trei obitali moleculari π de legătură și trei de antilegătură. În figura 12.29 s-a reprezentat formarea unuia din acești trei orbitali moleculari.

Prin implicarea orbitalilor t_{2g} ai ionului metalic în realizarea legăturilor π va fi afectată separarea energetică $t_{2g} - e_g^*$, respectiv parametrul de scindare și anume: liganzii cu proprietăți π-donoare conduc la o scădere a parametrului $10Dq$, în timp ce liganzii cu proprietăți π-acceptoare determină creșterea parametrului respectiv. Aceste consecințe ale tipului de legătură π (L $\rightarrow$ M sau M $\rightarrow$ L) pot fi înțelese pornind de la următoarea observație: dacă orbitalii π ai ligandului au energie mai coborîtă decît

cei ai ionului metalic, atunci orbitalul molecular de legătură are caracter mai asemănător cu cel a ligandului. Altfel spus, în aceste situații starea liantă π este localizată pe ligand iar, în cazul în care orbitalii metalului au energie mai coborîtă, starea liantă va fi localizată pe ionul metalic.

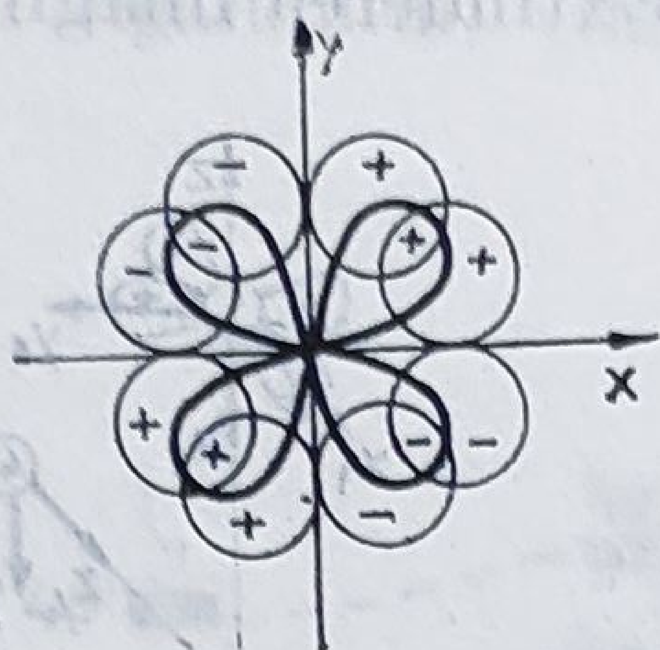


Figura 12.29. — Formarea unui orbital molecular π prin acoperirea orbitalului d_{xy} cu un orbital de grup al liganzilor.

Așadar, dacă ligandul posedă orbitali ocupați (donori) de energie mai joasă decît orbitalii t_{2g} ai ionului metalic, diagrama orbitalilor moleculari π va fi de tipul celei din figura 12.30a. Orbitalii de legătură π vor fi ocupați cu electroni proveniți de la liganzi iar electronii d vor fi dispuși în orbitalii de antilegătură, π^* sau t_{2g}^*. Se observă că, în urma formării legăturilor π, parametrul de scindare este mai mic față de cazul în care se iau în considerare numai legăturile σ.

Dacă liganzii au orbitali vacanți (acceptori) de energie mai mare decît cei ai ionului metalic, atunci, în urma interacțiunii π, orbitalii t_{2g} vor fi stabilizați suplimentar, determinînd o creștere a parametrului $10Dq$ (fig. 12.30b).

Altfel spus, liganzii π-acceptori exercită un cîmp mai puternic decît cei cu proprietăți π-donoare sau decît cei care participă numai la formarea legăturilor σ.

Dintre liganzii cu proprietăți π-acceptoare se amintesc: fosfine și tioeteri, R_3P și R_2S, în care atomii de fosfor sau sulf posedă orbitalii $3d$ vacanți și apți, deci, pentru realizarea unor legături $d_\pi - d_\pi$ (fig. 12.27b); sisteme de tipul CO, CN^- care posedă orbitali moleculari π^* ușor disponibili pentru interacțiuni $d_\pi - \pi^*$ (fig. 12.27c). Anionii Cl^-, Br^-, I^- pot manifesta,

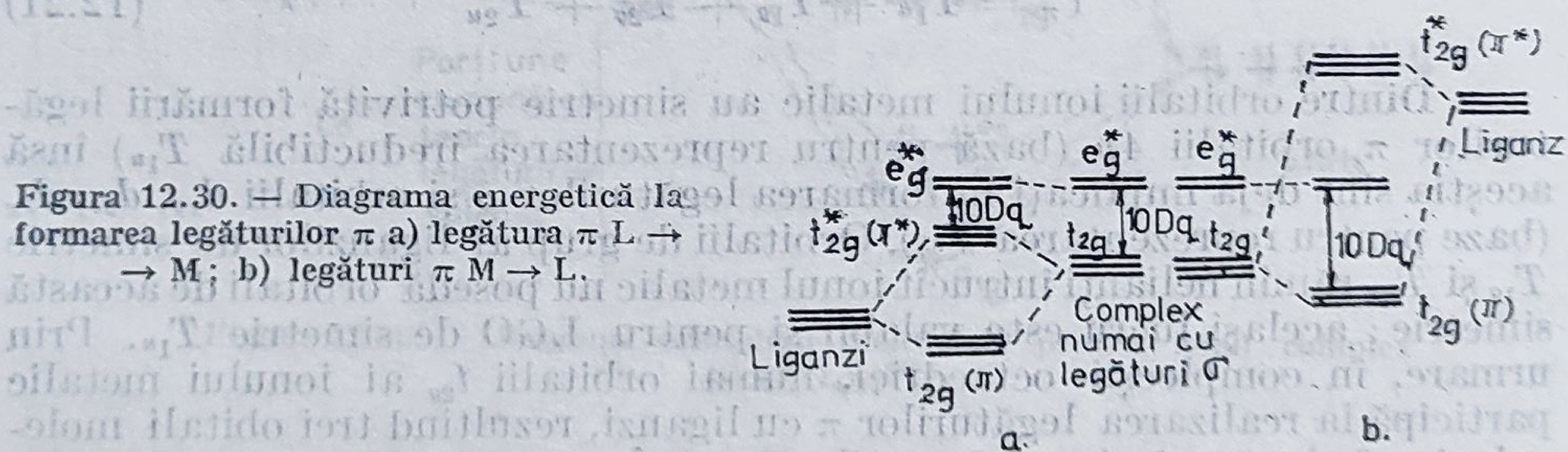


Figura 12.30. — Diagrama energetică la formarea legăturilor π a) legătura π L → → M; b) legături π M → L.

în funcție de particularitățile ionului metalic central și de natura celorlalți liganzi din sfera de coordinare, atît proprietăți π-acceptoare, prin orbitalii nd vacanți, cît și π-donoare, prin orbitalii np ocupați cu electroni. Anionul fluorură se comportă numai ca π-donor, ceea ce determină valorile mici ale parametrului $10Dq$ în fluorurile complexe și, în același timp, *valoarea maximă a spinului total* (comparați ionii complecși $[CoF_6]^{3-}$ — spin maxim și $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — spin minim, ambii conținînd ionul de cobalt (III), $3d^6$).

Combinaţiile complexe avînd orbitalii t_{2g} ocupaţi cu electroni sînt mai stabile atunci cînd liganzii sînt π-acceptori (orbitalii t_{2g} devin lianţi) faţă de cazurile în care liganzii sînt numai buni σ-donori (orbitalii t_{2g} de nelegătură) sau π-donori (orbitalii t_{2g} de antilegătură).

Pe seama interacţiunilor π poate fi pusă stabilizarea stărilor de oxidare superioare şi inferioare de către anumiţi liganzi. Aşadar, *liganzii cu proprietăţi π donoare vor stabiliza stările de oxidare superioare*, compensînd deficitul de electroni de la ionul metalic. Aşa se explică de ce anionii F^- şi O^{2-} (şi el bun π-donor) stabilizează stările de oxidare superioare ale metalelor. Pe de altă parte, *liganzii cu proprietăţi π-acceptoare favorizează stările de oxidare inferioare*, prin preluarea excesului de sarcină de la ionul metalic. Exemple tipice în acest sens sînt carbonilii, în care atomii metalici au stări de oxidare joase, zero sau negative.

Fără a intra în detalii, se aminteşte doar că, pentru simetria tetraedrică, orbitalii t_2 participă atît la formarea legăturilor π cît şi a legăturilor σ cu liganzii, fapt uşor de înţeles ţinînd seama de orientarea relativă a orbitalilor metalului faţă de cei ai liganzilor.

Cele prezentate mai sus reprezintă numai principiile generale ale teoriei orbitalilor moleculari aplicate în studiul combinaţiilor complexe. Incepînd cu anii '60 au fost elaborate numeroase variante semiempirice de calcul; metodele Hückel şi Hückel extinsă, Pariser-Parr-Pople (PPP), SCCF (*Self Consistent Charge and Configuration*), modelul acoperirii angulare, etc.

12.3.4. MODELUL ACOPERIRII ANGULARE

Metodă semiempirică în teoria orbitalilor moleculari, modelul acoperirii angulare, fundamentat în lucrările lui C. K. Jørgensen, C. E. Schäfer, H. H. Schmidtke, se bucură de o largă popularitate, datorată atît caracterului său intuitiv cît şi faptului că a permis înţelegerea a numeroase regularităţi observate din analiza spectrelor electronice sau a comportării magnetice a combinaţiilor complexe. Fiind, în definitiv, derivată din teoria orbitalilor moleculari, construirea modelului acoperirii angulare are la bază principiile generale prezentate în paragraful anterior. Proprie modelului acoperirii angulare este ideea că energiile orbitalului de legătură şi a celui de antilegătură, rezultate dintr-un orbital al metalului şi un orbital al liganzilor, sînt parametrizate.

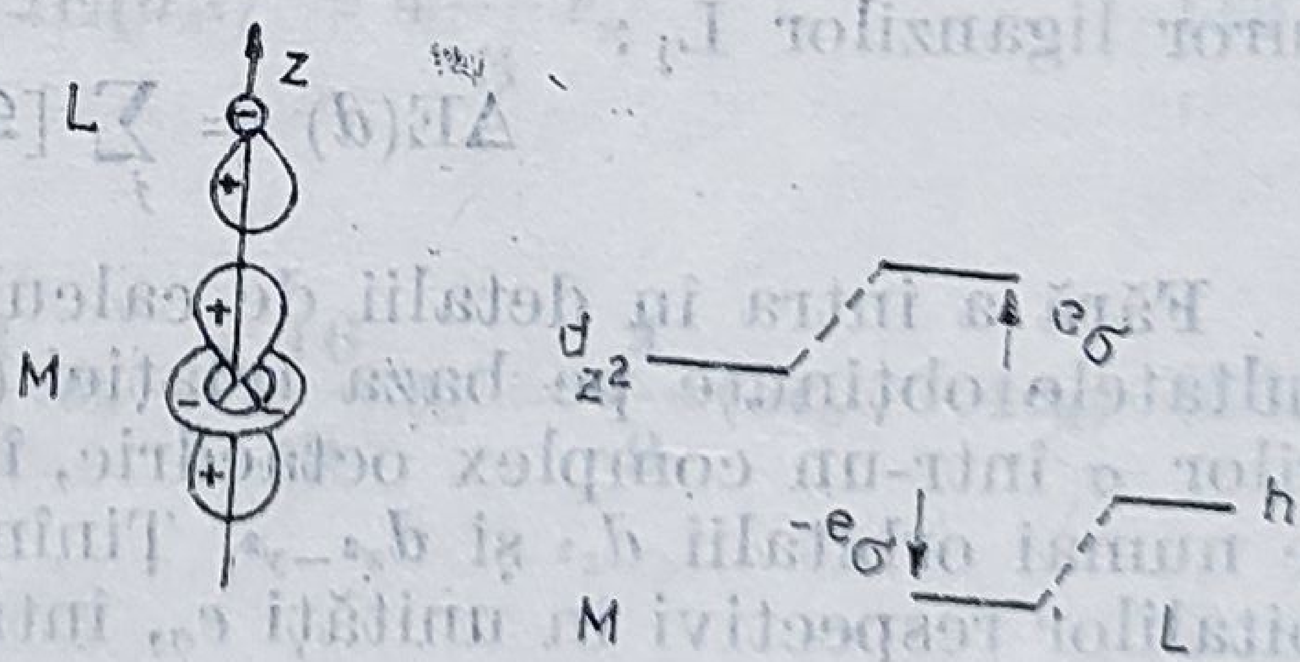


Figura 12.31. — Formarea unei legături σ metal-ligand în modelul acoperirii angulare.

Să particularizăm diagramele din fig. 12.21, pentru cazul interacţiunii de tip σ a orbitalului d_{z^2} al ionului metalic cu un orbital hibrid, h, al unui ligand localizat pe axa z (fig. 12.31). Tăria interacţiunii σ metal-ligand este descrisă de parametrul e_σ, a cărui valoare depinde de mărimea integralei de acoperire M—L precum şi de diferenţele dintre energiile obitalilor atomici implicaţi în formarea orbitalilor moleculari.

În mod asemănător se introduc parametrii e_π care măsoară tăria legăturilor π metal-ligand.

Parametrii e_σ și e_π depind atît de natura ionului metalic cît și a liganzilor și sînt determinați semiempiric, de regulă din analiza spectrelor electronice ale combinațiilor complexe. Dacă parametrului e_σ i se atribuie numai valori pozitive, parametrul e_π poate avea atît valori pozitive cît și negative, după cum ligandul este π-donor sau π-acceptor. Totodată legăturile σ sînt mai puternice decît legăturile π : $e_\sigma > |e_\pi|$. Observați, de asemenea, că parametrii e_λ (λ descrie tipul de legătură, σ sau π) măsoară energia orbitalilor de antilegătură, *localizați, de regulă, pe ionul metalic.*

Situația descrisă în figura 12.31 corespunde cazului în care orbitalii liganzilor și ai metalului sînt *aliniați*, respectiv formării așa numitelor *legături standard*. La modul general, variația energiei unui orbital d al ionului metalic, ca urmare a formării legăturilor cu liganzii, este dată de suma :

$$[\mathscr{D}(d, \sigma)]^2 e_\sigma + [\mathscr{D}(d, \pi_x)]^2 e_{\pi_x} + [\mathscr{D}(d, \pi_y)]^2 e_{\pi_y} \qquad (12.22)$$

în care e_σ și e_π sînt deci parametrii energetici corespunzători legăturilor chimice standard (considerînd că liganzii participă la formarea legăturilor π prin orbitalii p_x și p_y) iar $\mathscr{D}(d, \lambda)$ reprezintă elementele matricelor de rotație prin care orbitalii d, în general nealiniați cu orbitalii liganzilor, sînt aliniați față de fiecare ligand în parte. Elementele matricelor $\mathscr{D}$ sînt funcție, de unghiurile θ și φ pe care le formează axele carteziene ale metalului față de sistemul de coordonate al ligandului. Prin urmare, variația energiei unui orbital d al ionului metalic, $\Delta E(d)$, prezintă o dependență *angulară* de poziția liganzilor implicați. Răspunzătoare de această dependență este variația părții angulare a integralei de acoperire :

$$\Delta E(d) \simeq [\mathscr{D}(d, \lambda)]^2 \frac{S^2_{ML} H^2_L}{H_M - H_L} = [\mathscr{D}(d, \lambda)]^2 e_\lambda \qquad (12.23)$$

În relația 12.23 termenul S_{ML} reprezintă partea radială a integralei de acoperire iar H_L și H_M sînt energiile orbitalului ligandului, respectiv ionului metalic, implicați în formarea legăturii M—L.

O altă idee importantă în modelul acoperirii angulare o constituie aceea referitoare la faptul că variația energiei unui orbital d, ca urmare a participării la formarea legăturilor chimice, este dată de suma efectelor tuturor liganzilor L_j :

$$\Delta E(d) = \sum_j [\mathscr{D}(d, \lambda)]^2 e_{\lambda_j} \, . \qquad (12.24)$$

Fără a intra în detalii de calcul, în figura 12.32 sînt reprezentate rezultatele obținute pe baza relației (12.24) pentru cazul formării legăturilor σ într-un complex octaedric, în care sînt implicați, după cum se știe numai orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Ținînd seama de figura 12.32, energiile orbitalilor respectivi în unități e_σ, într-o combinație complexă octaedrică sînt :

$$\Delta E(d_{z^2}) = e_\sigma \left(1 + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right) = 3e_\sigma \qquad (12.25)$$

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = e_\sigma \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{3}{4}\right) = 3e_\sigma \qquad (12.26)$$

Într-adevăr, fapt cunoscut şi din teoria cîmpului cristalin, în simetrie octaedrică orbitalii d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ au aceeaşi energie. Orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{zx} participă numai la formarea legăturilor π şi deci :

$$\Delta E(d_{xy}) = \Delta E(d_{yz}) = \Delta E(d_{zx}) = 4e_\pi \qquad (12.27)$$

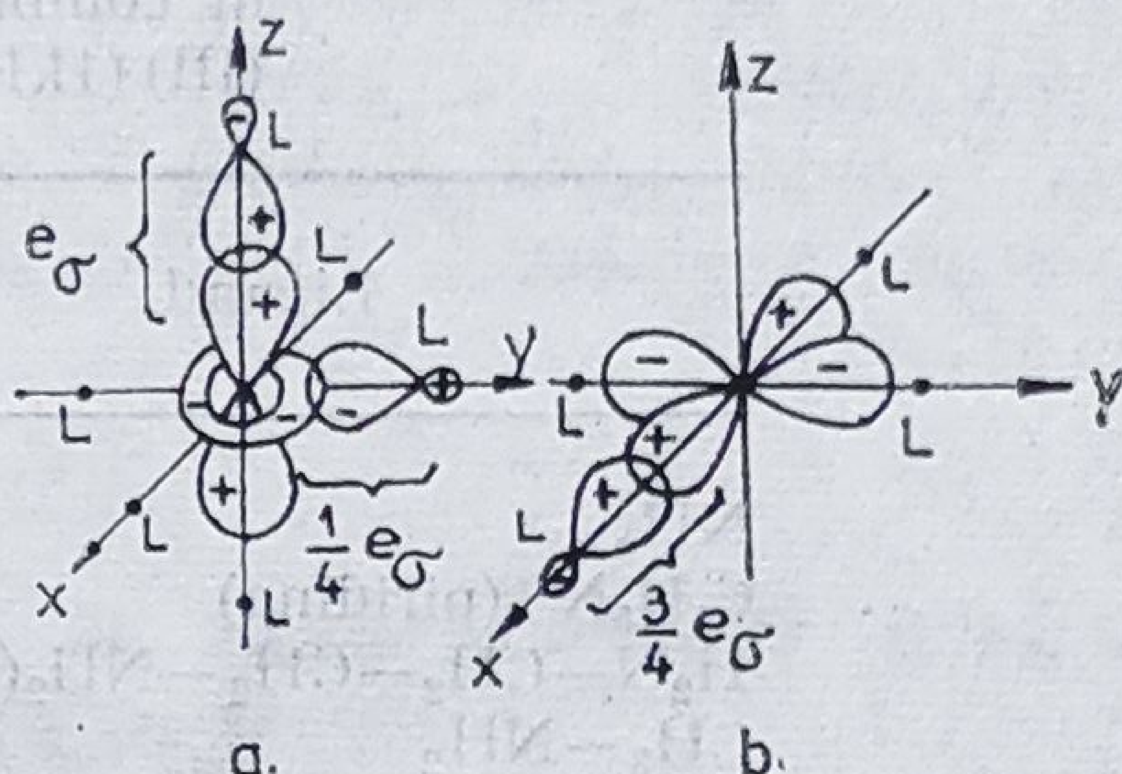


Figura 12.32. — Parametrii energetici în modelul acoperirii angulare pentru legăturile σ: a) $d^M_{z^2}-h^L$; b) $d^M_{x^2-y^2}-h^L$ prin h s-a însemnat orbitalul hibrid al ligandului L).

Avînd în vedere semnificaţia parametrului $10Dq$, pentru o combinaţie complexă octaedrică, în modelul acoperirii angulare, acesta va avea valoarea :

$$10Dq = 3e_\sigma - 4e_\pi \qquad (12.28)$$

Ţinînd seama de semnul parametrilor e_π, relaţia (12.28) justifică faptul că liganzii π-acceptori ($e_\pi < 0$) duc la o creştere a parametrului $10Dq$, comparativ cu cazul în care se ia în considerare numai interacţiunea σ, după cum liganzii π-donori micşorează parametrul $10Dq$ în acord cu diagramele din figura 12.30.

Pentru calculul variaţiei energiilor orbitalilor d în combinaţiile complexe cu simetrie tetraedrică se ţine seama de faptul că orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{zx} sînt implicaţi atît în legături σ cît şi în legături π iar orbitalii d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ numai în legăturile π :

$$\Delta E(d_{xy}) = \Delta E(d_{yz}) = \Delta E(d_{zx}) = 4\frac{1}{3}e_\sigma + 4\frac{2}{9}e_\pi \qquad (12.29)$$

şi

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = \Delta E(d_{z^2}) = 4\frac{2}{3}e_\pi \qquad (12.30)$$

Prin urmare :

$$10Dq = \frac{4}{3}e_\sigma + \frac{8}{9}e_\pi - \frac{8}{3}e_\pi = \frac{4}{3}e_\sigma - \frac{16}{9}e_\pi = \frac{4}{9}(3e_\sigma - 4e_\pi) \quad (12.31)$$

S-a regăsit astfel relaţia (12.13) :

$$(10Dq)_{Td} = \frac{4}{9}(10Dq)_{O_h}$$

dedusă şi în teoria cîmpului cristalin. Coincidenţa acestor rezultate constituie, iată, o confirmare a ideii că teoria orbitalilor moleculari şi cea a cîmpului cristalin sînt echivalente în formă parametrică.

Parametrii e_λ sînt calculați, cel mai frecvent, pe baza spectrelor electronice. În tabelul 12.11 sînt prezentate valorile parametrilor modelului de acoperire angulară derivați din analiza spectrelor electronice ale unor combinații complexe ale cromului (III).

Tabelul 12.11. Parametrii e_σ, e_π pentru diferiți liganzi în combinațiile complexe ale cromului (III) (1kK = 1000 cm^{-1})

Ligand	e_σ (kK)	e_π (kK)
NH_3	7,0	0
C_5H_5N (piridina)	5,8	−1,0
$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$(en)	7,3	0
CH_3-NH_2	6,7	0
F^-	7,4	1,7
Cl^-	5,5	0,9
Br^-	4,9	0,6
I^-	4,3	0,6
HO^-	9,0	2,0
H_2O	7,5	1,4

Analiza datelor cuprinse în tabel conduce la cîteva concluzii importante:

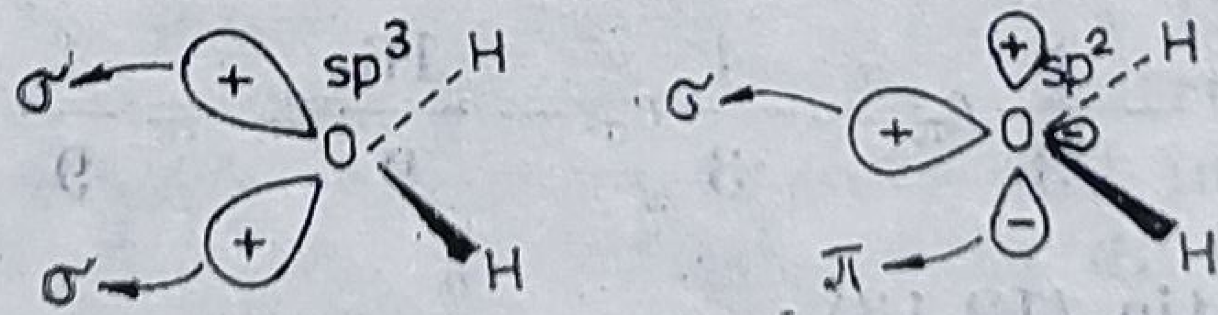
— dintre liganzii cu atom donor azot prezentați în tabel, cei în care atomul de azot este hibridizat sp^3 nu formează legături π cu ionul metalic;

— piridina se comportă ca acceptor π (cu precizarea că, funcție de natura ionului metalic de care se leagă, ea poate funcționa și ca π-donor, așa cum se întîmplă în combinațiile complexe ale nichelului de tipul [$Nipy_4X_2$], unde X reprezintă un anion halogenură sau pseudohalogenură);

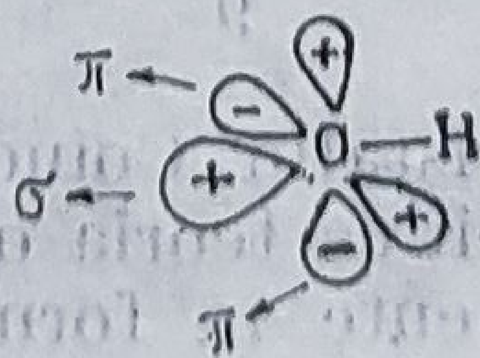
— anionul F^- are o accentuată capacitate π-donoare, așa cum de altfel s-a sugerat și în paragraful 12.3.3.;

— atomul de oxigen din molecula de apă (și din ionul HO^-) este, de asemenea, π-donor. Această observație este cel puțin suprinzătoare, la prima vedere, ținînd seama de faptul că atomul de oxigen din molecula de apă este hibridizat sp^3.

Implicarea atomului de oxigen din molecula de apă în legături cu ionul metalic se explică prin modificarea stării de hibridizare, de la sp^3 la sp^2:



— anionul HO^- este π-donor mai puternic decît molecula de apă, avînd două perechi de electroni π:



Parametrii e_σ și e_π, deși depind de natura ionului metalic (v.rel. 12.23), sînt considerați ca o caracteristică a liganzilor implicați în combinațiile respective. De aici decurge o altă particularitate a modului acoperirii angulare și anume transferabilitatea acestor parametri de la o combinație complexă la alta. Pe baza transferabilității parametrilor e_λ au putut fi explicate o serie de proprietăți ale compușilor coordinativi, în special anumite regularități derivate din studiul spectrelor electronice. Ulterior, modelul acoperirii angulare a fost extins la studiul proprietăților magnetice, al spectrelor RES precum și la înțelegerea geometriilor și numerelor de coordinare adoptate de ionii metalici. Toate acestea fac însă obiectul unor tratări mai avansate....

12.4. SPECTRE ELECTRONICE ȘI PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Dat fiind caracterul general, în chimia anorganică, al noțiunii de coordinare, consecințele acesteia asupra proprietăților spectrale și magnetice pot fi extinse și celorlalte clase de compuși studiați în această lucrare oxizi, halogenuri, hidroxizi etc.), ținînd seama, bineînțeles, de particularitățile lor structurale. De altfel, această idee a fost sugerată la studiul geometriilor și numerelor de coordinare, atunci cînd s-a arătat că unui același ion metalic îi este caracteristică o anumită coordinare atît în combinațiile complexe cît și în cele simple. Deosebirea esențială existentă între compușii simpli — oxizi, hidroxizi, săruri — și combinațiile complexe constă în natura polimeră (sau polinucleară) a majorității celor dintîi. De aceea, cea mai indicată cale de abordare a proprietăților acestor compuși o constituie teoria legăturii chimice în combinațiile complexe polinucleare, care păstrează însă multe din ideile prezentate în capitolul 12.3.

Studiul spectrelor electronice și al proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe a furnizat cele mai importante date pentru elaborarea și dezvoltarea teoriilor legăturii chimice. De altfel, teoria cîmpului cristalin, în forma ei originară, își propunea să explice „scindarea termenilor spectrali în cristale" (H. Bethe, *Ann. der Physik*, **3**, 135 (1929)) și unul din cele mai importante succese ale acestei teorii aplicate în chimia combinațiilor complexe l-a constituit explicarea spectrelor electronice, respectiv numărul și intensitatea benzilor de absorbție.

Prin fundamentarea teoretică a proprietăților spectrale și magnetice, tehnicile experimentale respective au devenit instrumente uzuale în caracterizarea structurală a combinațiilor complexe.

12.4.1. SPECTRE ELECTRONICE

De ce în orice tratare a proprietăților combinațiilor complexe se începe cu discutarea spectrelor electronice? O explicație ar fi că se obțin informații asupra structurii lor electronice, deși în chimia organică, și ea interesată în probleme legate de natura legăturii chimice, spectroscopia electronică are o răspîndire mai redusă. O altă justificare ar fi că un număr imens de combinații complexe au proprietatea de a fi colorate, atrăgînd prin aceasta de multă vreme atenția chimiștilor anorganicieni. Culoarea nu este numai o senzație subiectivă, legată de sensibilitatea

ochiului omenesc într-un anumit domeniu spectral*, ci, prin descifrarea originii ei, poate deveni un indiciu clar asupra anumitor particularități structurale ale combinațiilor complexe (stereochimia înconjurării ionului metalic, modul de coordinare pentru un anumit ligand etc.). Un alt aspect care a atras atenție a fost și faptul că, de regulă, nici una din părțile componente ale unei combinații complexe, ionul metalic și ligandul, separat, nu absorb în domeniul vizibil și că deci prin investigarea spectrelor de absorbție se pot obține informații directe asupra structurii compușilor coordinativi.

Energia radiațiilor din domeniul vizibil este cuprinsă între 25000 și 12500 cm^{-1} și determină excitarea electronilor. Prin urmare, în acest paragraf vor fi discutate, din categoria spectrelor de absorbție, numai cele electronice. Bineînțeles că în cadrul acestora sînt incluse și tranzițiile provocate de radiații cu energii mai mari de 2500 cm^{-1}, numai că, în acest caz, ele nu determină culoarea compușiior respectivi.

În orice laborator de chimie anorganică atrag atenția numeroși compuși colorați care ridică tot atîtea probleme : de ce majoritatea combinațiilor complexe octaedrice ale cobaltului(II) sînt colorate în roz pe cînd cele mai multe din cele tetraedrice sînt colorate albastru *intens*? de ce majoritatea combinațiilor complexe ale Mn(II) sînt foarte slab colorate? cărei cauze i se datorează culoarea roșie intensă a speciilor $[Fe(NCS)_6]^{3-}$, $[Fe(2,2'\text{-dipy})_3]^{2+}$, $[Fe(o\text{-phen})_3]^{2+}$ și de ce așa-numitul „albastru de Berlin", $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, conținînd Fe(II) și Fe(III), este colorat după cum arată numele, atita vreme cît cianurile complexe, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ și $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$, nu au, nici una, culoarea albastră?

Fiecare din exemplele menționate mai sus reprezintă manifestarea particulară a cauzelor principale care determină absorbția selectivă a radiațiilor din domeniul vizibil.

a) *Benzi de absorbție atribuite tranzițiilor $d-d$*

Prin scindarea nivelelor d în cîmp cristalin (v. fig. 12.11 și 12.12) și în condițiile în care, dacă orbitalii d nu sînt complet ocupați cu electroni (exceptînd, deci, cazul d^{10}), este posibilă promovarea, prin absorbție de energie, a unui electron dintr-un set de orbitali d în altul ($t_{2g} \rightarrow e_g$ sau $e \rightarrow t_2$, fig. 12.11). *Mărimea parametrului de scindare corespunde, în majoritatea cazurilor, energiei radiațiilor din domeniul vizibil și aceasta este principala cauză a culorii compușilor metalelor tranziționale.* Întrucît scindarea nivelelor d a fost provocată de liganzi, benzile respective din spectrul de absorbție se mai numesc benzi atribuite cîmpului liganzilor, sugerînd astfel originea lor.

Cazul cel mai simplu corespunde prezenței unui singur electron în nivelul d, respectiv combinațiile complexe ale titanului(III). În figura 12.19 a fost reprezentat spectrul de absorbție al ionului $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, în domeniul vizibil. Banda situată la aproximativ 500 nm este datorată tranziției



$$^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$$

Revenind la datele cuprinse în tabelul 12.7, se poate prevedea că ionii cu configurațiile electronice d^x și d^{10-x} vor avea un comportament

* vezi nota de la pag. 308

spectral asemănător. Altfel, combinațiile complexe octaedrice ale cuprului bivalent (d^9) se caracterizează, de asemenea, prin prezența unei singure benzi atribuite unei tranziții $d-d$ ($t_{2g}^6 e_g^3 \xrightarrow{h\nu} t_{2g}^5 e_g^4$) :

$$^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$$

Se observă că, pentru cazul d^9, termenul fundamental este ^2E_g (dubla degenerare orbitală a stării fundamentale este determinată de cele două posibilități de distribuire a electronului neîmperecheat în orbitalii e_g, iar tripla degenerare orbitală a termenului fundamental în cazul d^1 este determinată de cele trei posibilități de plasare a electronului d în cei trei orbitali t_{2g}).

Separarea energetică dintre termenii spectrali, T_{2g} și E_g, măsurată experimental din spectrele electronice, este determinată de parametrul de scindare $10Dq$, iar natura termenului fundamental ($T_{2(g)}$) sau $E_{(g)}$) este determinată nu numai de configurația electronică (d^1 sau d^9) ci și de simetria înconjurării ionului metalic (O_h sau T_d, fig. 12.11). Variația energiei termenilor spectrali funcție de mărimea parametrului de scindare este ilustrată în *diagramele Orgel*, diagrame construite în aproximația cîmpului slab*. În figura 12.33 s-a reprezentat diagrama Orgel pentru cazul unui ion d^1 caracterizat, în absența influenței liganzilor, prin starea fundamentală ^{2}D. Aceeași diagramă, dar *inversată*, este valabilă, așa cum s-a sugerat mai sus, și pentru un ion d^9 (stare fundamentală ^2E_g în simetrie octaedrică și $^2T_2$ în simetrie tetraedrică). Energia nivelelor respective prezintă o variație liniară fiind funcție numai de parametrul $10Dq$. Pentru cazul ionilor d^2 și d^8, caracterizați în stare liberă printr-un termen fundamental ^{3}F, se prevăd mai multe benzi atribuite cîmpului liganzilor; situația se complică întrucîtva și prin existența unor termeni singleți (tab. 12.7). Pentru a prevedea numărul tranzițiilor de cîmp cristalin, pornind de la natura termenilor spectrali ai ionilor metalici în stare gazoasă și ținînd apoi seama de ceea ce devin aceștia sub influența cîmpului liganzilor, trebuie să se țină seama de manifestarea *regulilor de selecție*.

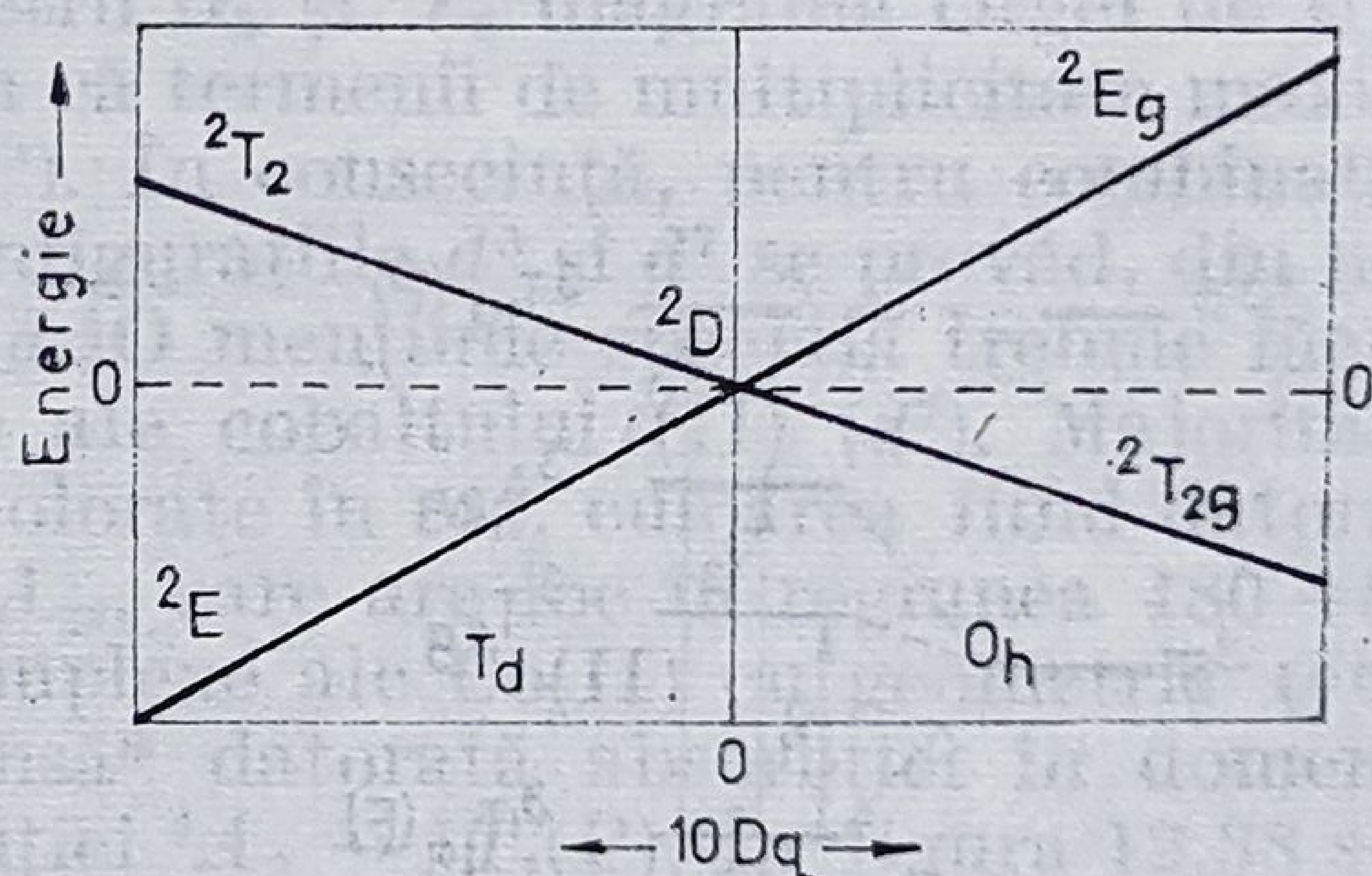


Figura 12.33. — Diagrama Orgel pentru un ion d^1 în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică

Prima dintre acestea este regula de selecție de spin potrivit căreia sînt permise numai tranzițiile dintre termeni de aceeași multiplicitate de spin ($\Delta S = 0$) sau, altfel spus, sînt interzise tranzițiile în care de la starea fundamentală la starea excitată se modifică numărul electronilor impari.

O altă regulă de selecție importantă în studiul spectrelor electronice ale combinațiilor complexe este regula lui Laporte care interzice tranzi-

* În aproximația cîmpului slab, energia de repulsie interelectronică, e^2/r_{ij}, este mai mare decît efectul cîmpului cristalin, V, ($V < e^2/r_{ij}$) unde e^2/r_{ij} reprezintă energia de repulsie dintre electroni); în cazul cîmpului puternic, $V > e^2/r_{ij}$.

țiile între stări de aceeași paritate ($u \to u$ sau $g \to g$). Prin urmare, în moleculele care prezintă un centru de inversiune tranzițiile $d-d$ sînt interzise, dar sînt permise cele de tipul $s-p$, $p-d$, $d-f$. Regula lui Laporte este echivalentă cu condiția $\Delta l = \pm 1$, cunoscută din spectroscopia atomică.

Avînd în vedere cele de mai sus, se analizează cazul combinațiilor complexe octaedrice ale ionilor d^2 și d^8 ținînd seama și de comentariul asociat figurii 12.13. Sub influența liganzilor, termenii (de multiplicitate maximă) ^3F și ^3P devin:

$$^3F \to {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$$

$$^3P \to {}^3T_{1g}$$

Pentru a respecta regula de selecție de spin se iau în considerare numai tranzițiile între termenii tripleți (fig. 12.34). Se prevăd astfel trei tranziții atribuite cîmpului liganzilor:

ν_1: $^3T_{1g} \to {}^3T_{2g}$

ν_2: $^3T_{1g} \to {}^3A_{2g}$

ν_3: $^3T_{1g} \to {}^3T_{1g}(P)$

În figura 12.35 s-a reprezentat diagrama Orgel pentru cazul d^2 cu precizarea că aceeași diagramă, inversată, este valabilă și pentru un ion d^8. Variația neliniară a energiei termenilor $^3T_{1g}(P)$ și $^3T_{1g}(F)$ se datorează interacțiunii de configurație, respectiv interacțiunii termenilor de aceeași simetrie. Se observă faptul că tranzițiile de mai sus sînt, toate, interzise de regula de selecție de simetrie (Laporte). Restricțiile impuse de această regulă pot fi însă ridicate prin orice mecanism care înlătură în mod permanent sau temporar centrul de simetrie al sistemului respectiv. Astfel de mecanisme pot fi: amestecarea orbitalilor d și p ai ionului metalic

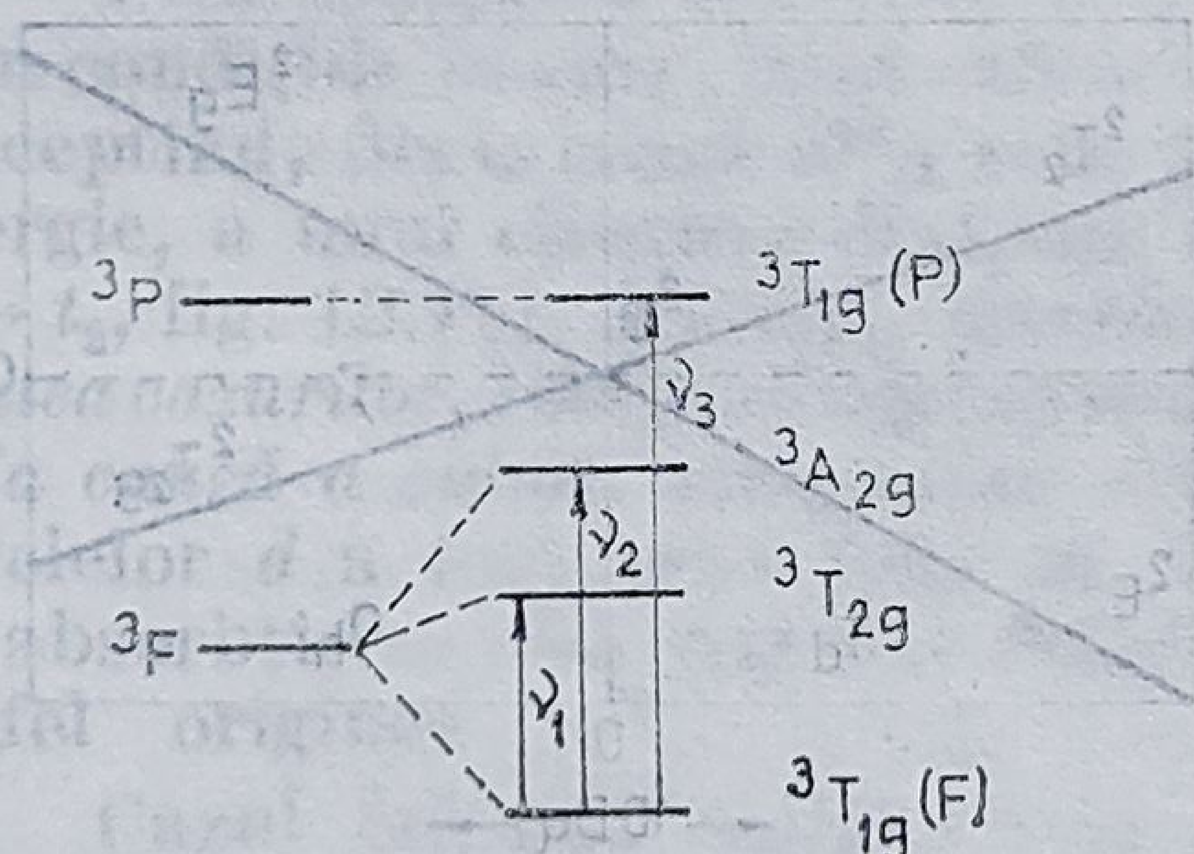


Figura 12.34. — Diagrama nivelelor energetice pentru un ion d^2 în cîmp de simetrie octaedrică.

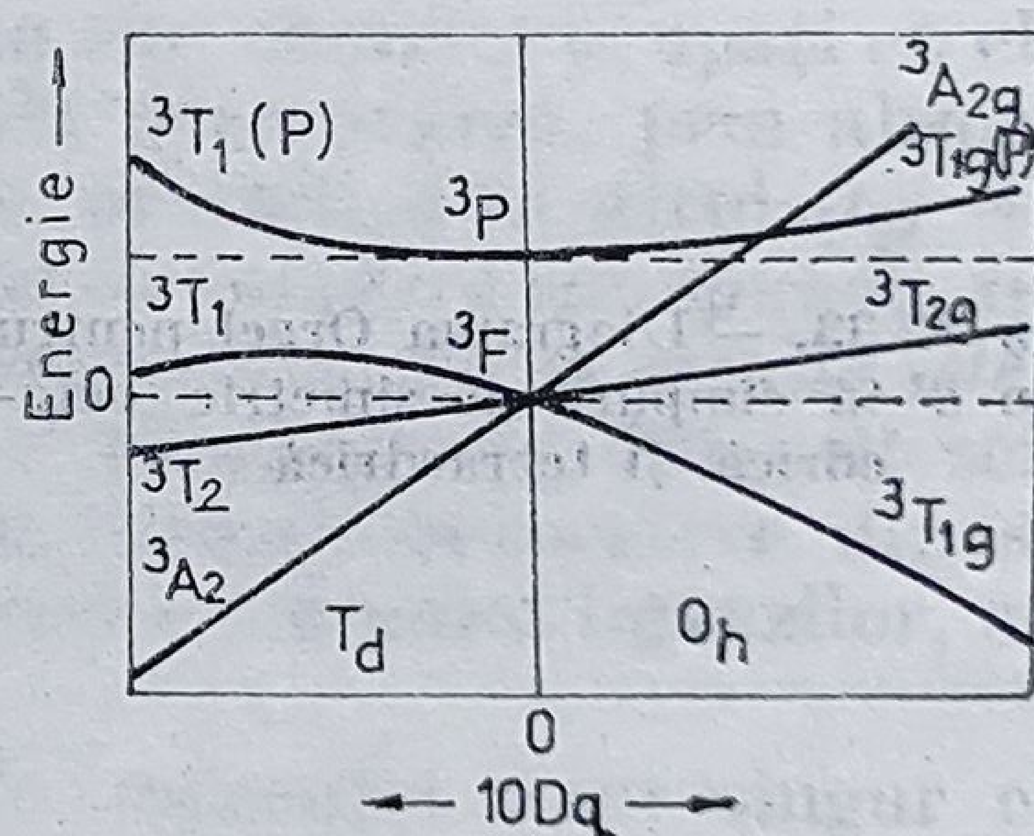


Figura 12.35. — Diagrama Orgel pentru un ion d^2 în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică.

cuplajului vibronic; acesta din urmă constă în cuplarea funcțiilor de undă electronică și vibrațională, avînd ca semnificație fizică suprimarea centrului de inversiune de către anumite moduri de vibrație. Violarea regulii de selecție de simetrie explică posibilitatea realizării tranzițiilor electronice $d-d$, cu o probabilitate destul de mică, explicîndu-se astfel intensitatea relativ scăzută a benzilor respective din spectrele electronice.

Potrivit diagramei din figura 12.35 și observațiilor de mai sus, pentru combinațiile complexe octaedrice ale vanadiului(III) (d^2) se prevăd trei tranziții; experimental, au fost puse în evidență numai două benzi, atribuite tranzițiilor $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ și $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$; cea de a treia tranziție, $^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, presupune excitarea simultană a doi electroni, avînd deci o probabilitte mică și, dacă are loc la valori mari ale energiei, este acoperită de benzile intense atribuite transferurilor de sarcină, care sînt situate în domeniul spectral respectiv. În figura 12.36 este prezentat spectrul electronic, în domeniul spectral al tranzițiilor $d-d$, pentru ionul complex $[V[H_2O]_6]^{3+}$.

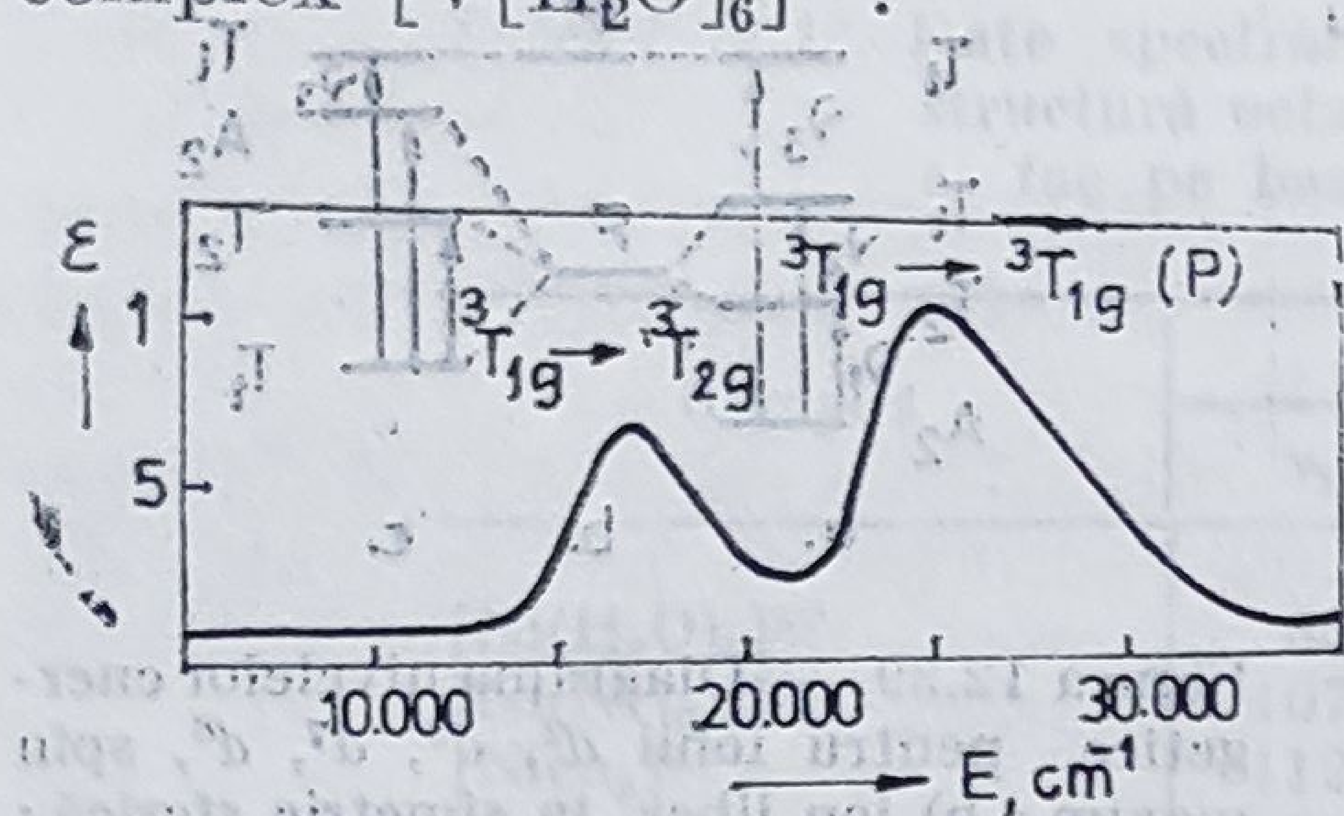


Figura 12.36. — Spectrul electronic al ionului complex $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

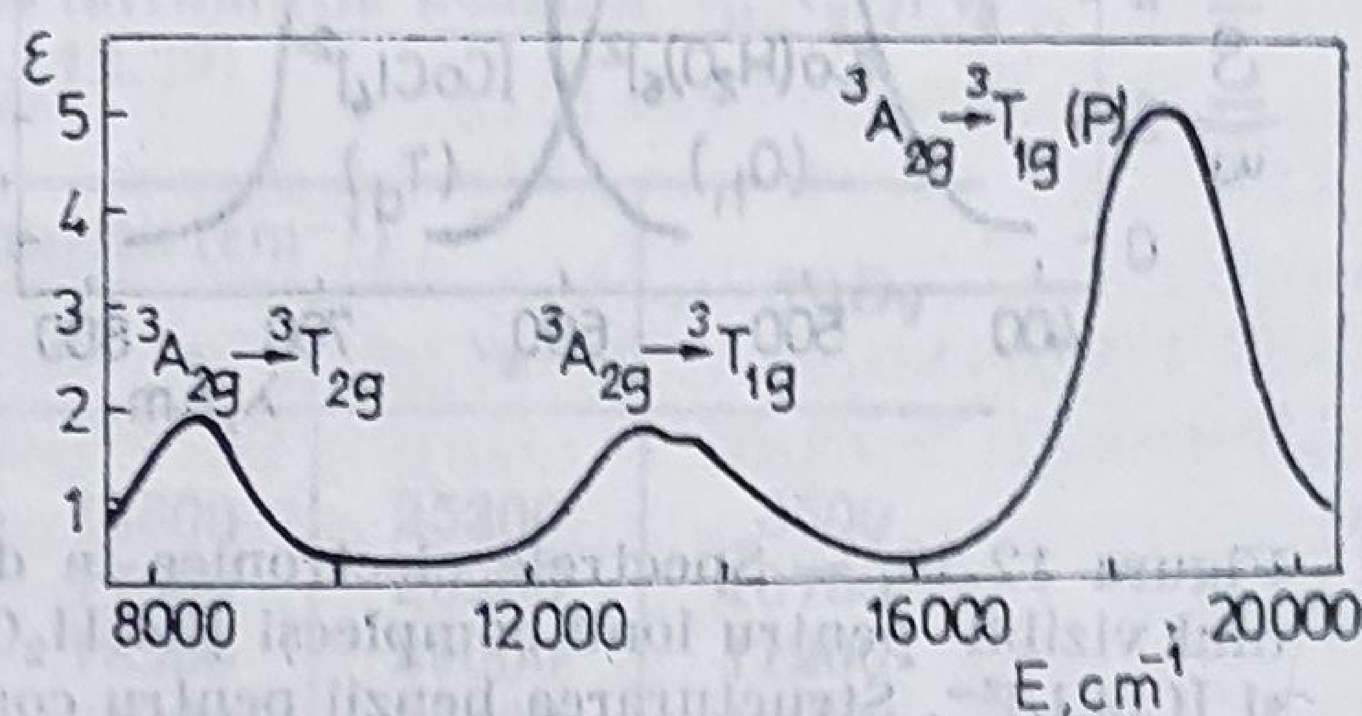


Figura 12.37. — Spectrul electronic al ionului complex $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Cele trei benzi prevăzute teoretic au fost puse în evidență în majoritatea combinațiilor complexe octaedrice ale nichelului(II). Un asemenea spectru este reprezentat în figura 12.37, împreună cu atribuirile corespunzătoare benzilor.

Culoarea verde a cristalohidraților sărurilor de nichel(II) este explicată prin spectrul caracteristic ionului complex $[Ni(H_2O_6]^{2+}$ prezent în săruri ca: $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Conform tabelului 12.7 ionii cu configurațiile d^3 și d^7 sînt echivalenți și vor prezenta în cîmpuri de simetrii O_h și T_d diagrame Orgel de tipul celei din figura 12.35 (cu deosebirea că termenii de multiplicitate maximă sînt cvadrupleți, respectiv ^{4}F și ^{4}P). În consecință, pentru combinațiile complexe ale ionilor metalici cu configurațiile d^3 și d^7 se prevăd, din nou, trei benzi atribuite tranzițiilor $d-d$. O mențiune specială trebuie făcută referitor la combinațiile complexe ale cobaltului (II) (d^7). Majoritatea celor cu structură octaedrică sînt colorate în roz, culoarea fiind datorată benzii atribuite tranziției $^2T_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$, care are loc în regiunea 480—520 nm. Cele mai multe combinații complexe ale Co(II) cu geometrie tetraedrică au o culoare albastră intensă* datorată absorbției în domeniul 600—650 nm care se atribuie tranziției $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$(P). În figura 12.38 s-au reprezentat detaliile din spectrele de absorbție ale speciilor complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ și $[CoCl_4]^{2-}$ și anume benzile de absorbție răspunzătoare de culoare. Observați diferența dintre ordinele de mărime ale coeficientului molar de extincție, ε, pentru cele două situații. Intensitatea mai mare a benzilor de absorbție în simetrie tetraedrică se datorează absenței, pentru această geometrie, a centrului de inversiune și deci nefuncționării regulii lui Laporte.

---

* Comparați intensitatea culorii roz a soluției apoase a clorurii de cobalt(II), cu aceea a soluției obținute prin adăugarea unei soluții concentrate de HCl peste soluția clorurii de cobalt!

Cele discutate mai sus pentru ionii d^2, d^3, d^7 și d^8 pot fi sintetizate într-o diagramă comună, pe baza căreia se pot prevedea tranzițiile $d-d$ și atribuirile lor (fig. 12.39).

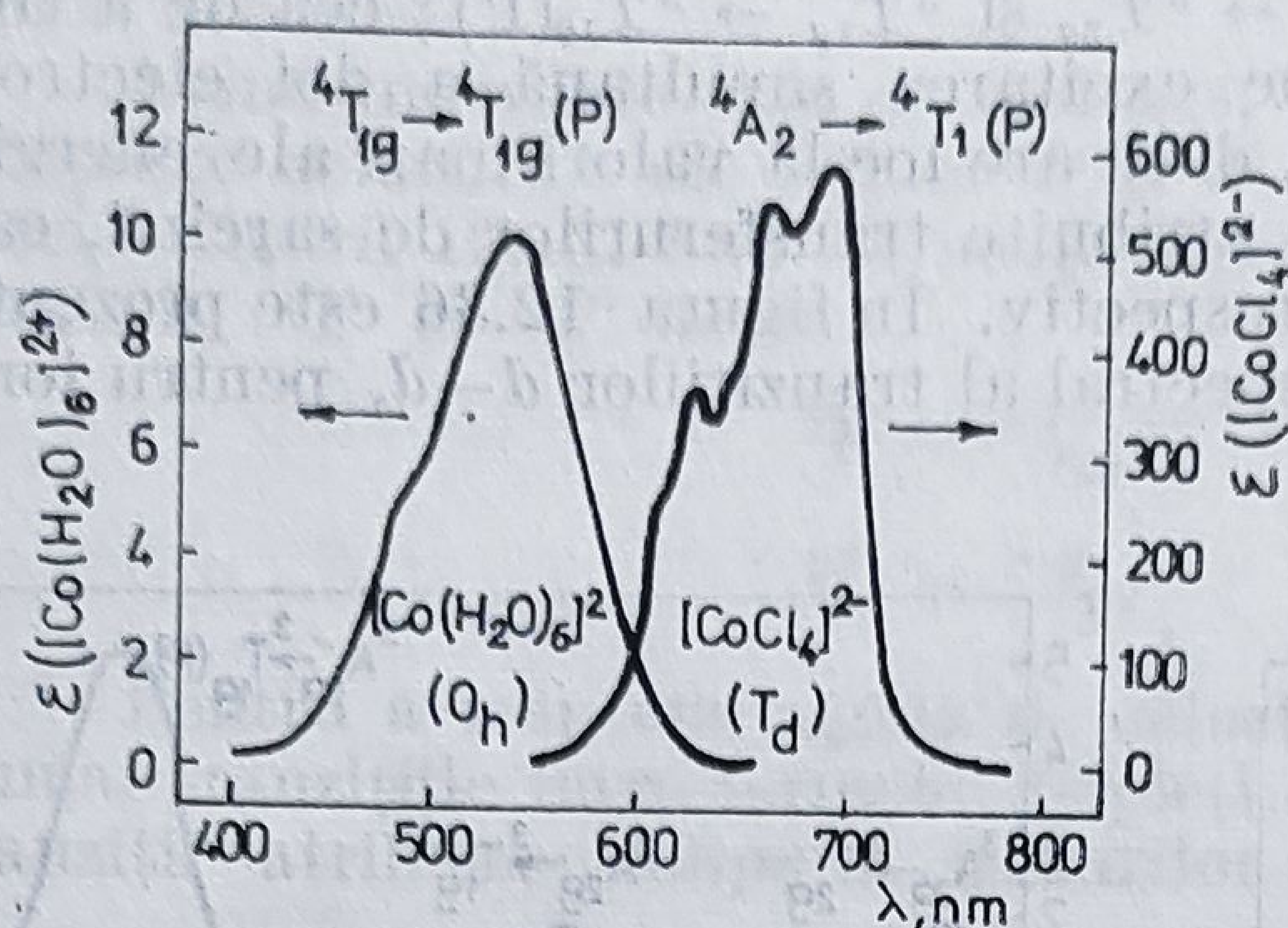


Figura 12.38. — Spectrele electronice în domeniul vizibil pentru ionii complecși $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ și $[CoCl_4]^{2-}$. Structurarea benzii pentru complexul tetraedric se datorează unor scindări suplimentare prin cuplaj spin-orbită.

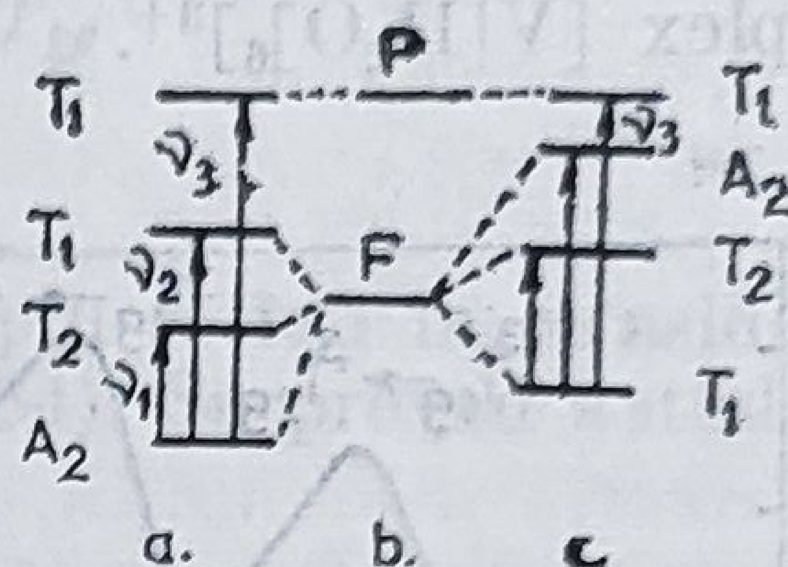


Figura 12.39. — Diagrama nivelelor energetice pentru ionii d^2, d^3, d^7, d^8, spin maxim : b) ion liber, în simetrie sferică ; a) ioni d^3, d^8 în simetrie O_h și d^2, d^7 în simetrie T_d ; c) ioni d^2, d^7 în simetrie O_h și d^3, d^8 în simetrie T_d.

Un caz aparte îl constituie combinațiile complexe ale ionilor metalici avînd configurația d^5 : termenul fundamental al ionului metalic, ^6S, fiind simplu degenerat orbital, nu se scindează în cîmpuri de *simetrii mai joase* iar cei excitați au alte multiplicități de spin. Prin urmare, pentru asemenea combinații complexe toate tranzițiile sînt interzise de spin. Violarea acestei reguli de selecție se realizează prin cuplaj spin-orbită*, slab de regulă în serie $3d$, ceea ce explică intensitatea extrem de scăzută a culorii sărurilor de mangan(II) și a combinațiilor complexe ale acestuia (exceptînd, firește, cazurile în care culoarea se datorează unor tranziții de altă natură).

Combinațiile complexe ale ionilor metalici cu configurații electronice d^4 și d^6 (spin maxim) se comportă, din punct de vedere spectral, asemănător cu cele ale ionilor d^1 și d^9. Explicați !

Din exemplele prezentate mai sus se trage concluzia că spectroscopia electronică furnizează, prin poziția și intensitatea benzilor de absorbție, informații corelate direct cu stereochimia combinațiilor complexe. Totodată reamintind faptul că, pentru simetrii mai joase, au loc scindări suplimentare ale termenilor spectrali și că mărimea scindării este, și ea, dependentă de stereochimia combinațiilor complexe, este de așteptat să existe anumite diferențe între spectrele electronice ale izomerilor geometrici. Într-adevăr, teoretic s-a prevăzut că scindarea termenilor T_1 și T_2 este de două ori mai mare pentru izomerul *trans* decît pentru izomerul *cis*, determinînd apariția unui număr mai mare de benzi (teoretic, dublu) în primul caz (scindarea mică a termenilor spectrali în izomerul *cis* nu este suficientă pentru a determina o structurare a benzilor din spectrele electronice).

---

* Prin cuplaj spin-orbită numărul cuantic S nu mai are valori bine definite și în consecință nici ΔS nu mai este bine definit.

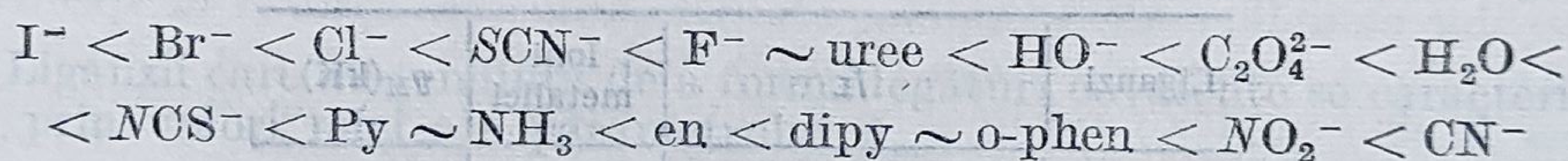
Corelații semiempirice derivate din studiul spectrelor electronice

Analiza sistematică a spectrelor electronice ale combinațiilor complexe a scos în evidență faptul că sistemul de benzi atribuite cîmpului liganzilor este deplasat spre valori mai mari sau mai mici ale lungimilor de undă funcție de natura liganzilor. Cu alte cuvinte, pentru un ion metalic dat, liganzii pot fi ordonați după valorile crescătoare ale parametrului de scindare, $10Dq$, calculat din spectrele electronice. Se obține astfel așa-numita *serie spectrochimică* a liganzilor (Fajans-Tsuschida). În tabelul 12.12 sînt compilate date derivate din analiza spectrelor electronice ale

Tabelul 12.12. Date spectrale pentru combinațiile complexe cu structură octaedrică (atribuirile benzilor ν_1, ν_2 și ν_3 se fac pe baza fig. 12.39)

Compus	Tranziții (cm^{-1})			$10Dq$
	ν_1	ν_2	ν_3	
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	13800	25300	8500
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10750	17500	28200	10750
$[Nien_3]^{2+}$	11200	18350	29000	11200
$[CrF_6]^{3-}$	16050	23260	35460	16050
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17400	24600	37800	17400
$[Cr(uree)_6]^{3+}$	16100	22600	34400	16100
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	8100	16000	19400	9200
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	9000	—	21100	10200

unor combinații complexe, necesare ilustrării modului de construire a seriilor spectrochimice. Pe baza unor asemenea date s-a construit seria spectrochimică a liganzilor, comună, în general, pentru majoritatea ionilor metalici :



$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- \sim \text{uree} < HO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < < NCS^- < Py \sim NH_3 < en < dipy \sim \text{o-phen} < NO_2^- < CN^-$$

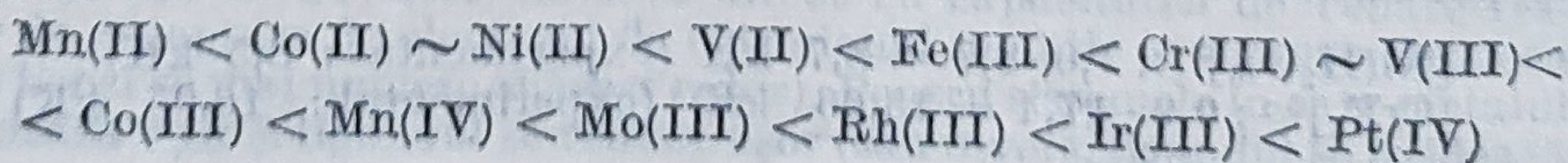
În cazul liganzilor poliatomici care se pot coordina prin atomi diferiți, poziția în seria spectrochimică este determinată de natura atomului donor :



$$I,\ Br,\ Cl,\ S,\ F,\ O,\ N,\ C$$

În mod riguros, trebuie definite serii spectrochimice pentru fiecare ion metalic central, chiar dacă, în general, seria prezentată mai sus este valabilă pentru mai mulți ioni metalici ; de asemenea, pentru ionii metalici avînd configurațiile d^4, d^5, d^6 și d^7, în care multiplicitatea stării fundamentale este diferită în funcție de tăria cîmpului creat de liganzi, trebuie construite două serii spectrochimice, corespunzătoare cîmpului slab și puternic.

Din datele cuprinse în tabelul 12.12 se desprinde și concluzia că, pentru un ligand dat, parametrul $10Dq$ variază funcție de natura ionului metalic, ceea ce conduce la construirea unei serii spectrochimice a ionilor metalici :



$$Mn(II) < Co(II) \sim Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) \sim V(III) < < Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III) < Pt(IV)$$

Din analiza seriei de mai sus se regăsesc cîteva date comentate şi în teoria cîmpului cristalin: parametrul de scindare $10Dq$ crește odată cu starea de oxidare a ionului metalic (II < III < IV), precum şi la trecerea de la o serie tranziţională la alta ($3d^n < 4d^n < 5d^n$).

Dezvoltarea modelului de acoperiri angulare a permis obţinerea unor informaţii suplimentare asupra seriilor spectrochimice, avînd în vedere că parametrul $10Dq$, în cadrul acestui model, este funcţie de doi parametri, e_σ şi e_π:

$$10\,Dq = 3e_\sigma - 4e_\pi$$

Aşadar, în ajutorul modelului acoperirii angulare, se construiesc *serii spectrochimice bidimensionale,* în care liganzii sînt ordonaţi după efectele lor σ şi π antiliante.

Datele din tabelul 12.11 pot constitui o bază pentru construirea unei astfel de serii spectrochimice bidimensionale a liganzilor în cazul combinaţiilor complexe ale cromului (III).

Experienţa îndelungată în chimia coordinativă a condus la stabilirea unei relaţii empirice simple care presupune factorizarea parametrului de scindare într-o contribuţie a ligandului (f_L) şi o contribuţie a ionului metalic (g_M) (C. K. Jørgensen):

$$10Dq = f_L g_M \qquad (12.31)$$

Relaţia de mai sus constituie o justificare a construirii seriei spectrochimice a liganzilor, pentru un ion metalic dat, prin ordonarea lor după valorile lui f_L. Valorile parametrului f_L sînt calculate fixînd arbitrar pentru ligandul H_2O valoarea $f = 1,00$. În tabelul 12.13 sînt prezentate cîteva valori f_L şi g_M.

Tabelul 12.13. Parametrii f_L şi g_M pentru diferiţi liganzi şi ioni metalici

Liganzi	f_L	Ioni metalici	g_M(kK)
Br^-	0,72	Mn(II)	8,0
SCN^-	0,75	Ni(II)	8,7
Cl^-	0,78	Co(II)	9,0
N_3^-	0,83	V(II)	12,0
F^-	0,9	Fe(III)	14,0
$C_2O_4^{2-}$	0,99	Cr(III)	17,4
		Co(III)	18,2
H_2O	1,0 (prin definiţie)	Ru(II)	20,0
NCS^-	1,02	Rh(III)	27,0
NH_3	1,25	Pd(IV)	29,0
en	1,28	Pt(IV)	36
o-phen	1,34		
NO_2^-	1,4		
CN^-	1,7		

Cu ajutorul datelor din tabel se pot calcula valorile aproximative ale parametrului $10Dq$ pentru diferite combinaţii complexe:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: $1,0 \cdot 8,7 = 8,7$ kK (experimental: 8,5 kK)
$[CrF_6]^{3-}$: $0,9 \cdot 17,4 = 15,66$ kK (experimental: 16,05 kK) etc.

Factorizarea parametrului $10Dq$ (rel. 12.31) poate fi abordată în cadrul modelului acoperirii angulare admițînd că parametrii e_σ și e_π sînt, la rîndul lor, factorizabili (C. I. Lepădatu, M. Andruh):

$$e_\sigma^L \simeq \chi_M \sigma_L \qquad (12.32)$$

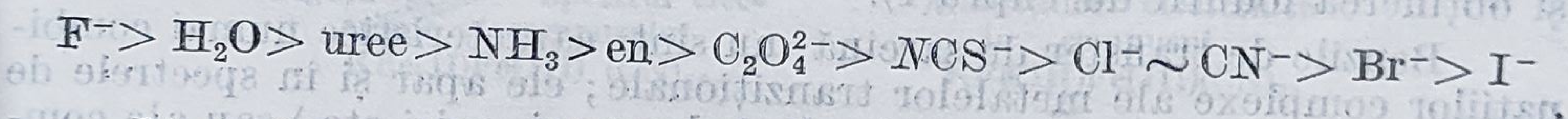
$$e_\pi^L \simeq \chi_M \pi_L$$

unde χ_M reprezintă contribuția ionului metalic, presupusă aceeași în ambele tipuri de legături (σ și π), iar σ_L și π_M reprezintă contribuțiile ligandului la energiile orbitale de antilegătură (σ și π). În aceste condiții, ținînd seama de energia parametrului $10Dq$ în modelul acoperirii angulare, relația 12.31 devine:

$$10Dq = \chi_M(3\sigma_L - 4\pi_L) \qquad (12.33)$$

Relația 12.32 permite construirea unei serii spectrochimice tridimensionale (C. I. Lepădatu), cea de a treia dimensiune fiind reprezentată de contribuția ionilor metalici.

În general, pe baza spectrelor electronice ale combinațiilor complexe pot fi estimați doi parametri importanți: parametrul $10Dq$ și parametrul B al repulsiei interelectronice. De regulă, acesta din urmă are valori mai mici decît parametrul B_0 caracteristic ionului metalic necoordinat, sugerînd că participarea orbitalilor e_g și t_{2g} la formarea orbitalilor moleculari, respectiv creșterea caracterului covalent al legăturii metal-ligand, determină o reducere a repulsiei dintre electronii d în combinația complexă (*efect nefelauxetic* — C. K. Jørgensen, C. E. Schäffer). Parametrul β definit ca raportul $B(\text{complex})/B_0$ (tab. 12.10) permite ordonarea liganzilor în așa numita *serie nefelauxetică*:



$$F^- > H_2O > \text{uree} > NH_3 > \text{en} > C_2O_4^{2-} > NCS^- > Cl^- \sim CN^- > Br^- > I^-$$

Liganzii care au tendința de a forma legături covalente se caracterizează prin valori mici ale parametrului β.

b) *Benzi de transfer de sarcină*

Studiul detaliat al spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, în domeniul ultraviolet și vizibil, a scos în evidență existența unor benzi foarte intense care nu sînt proprii ligandului și nici nu pot fi atribuite unor tranziții $d-d$, avînd în vedere intensitatea lor foarte mare.

Astfel de benzi, proprii speciilor complexe și care apar, de regulă, la valori mai mari ale energiei decît tranzițiile $d-d$, sînt datorate excitării unui electron dintr-un orbital localizat pe ionul metalic într-un orbital localizat pe ligand, sau invers. În măsura în care orbitalii implicați sînt localizați pe ionul metalic și liganzi, benzile respective sînt atribuite unui *transfer de sarcină* de la metal la ligand ($M \frown L$) sau invers ($L \frown M$).

Poziția acestor benzi în spectrul de absorbție depinde, evident, de energiile relative ale orbitalilor metalului și ligandului iar natura lor ($M \frown L$ sau $L \frown M$) este corelată direct cu capacitatea de cedare respectiv de acceptare de electroni de către ionul metalic și liganzi (de aceea aceste benzi se mai numesc și *benzi redox*). Pentru sistemele în care metalul se oxidează ușor și ligandul se reduce ușor (sau invers, ligandul se oxidează

iar metalul se reduce cu uşurinţă) benzile datorate transferului de sarcină apar la valori mici ale energiei, respectiv în domeniul vizibil, conferind substanţelor o culoare intensă. Unor transferuri de sarcină se datorează culoarea roşie a speciilor $[Fe^{III}(NCS)_6]^{3-}$ şi $[Fe^{II}(2,2\text{-dipy})_3]^{2+}$, cu precizarea că în primul caz este vorba de un transfer de sarcină L→Fe(III), dat fiind caracterul oxidant al fierului trivalent, iar în cel de al doilea caz originea absorbţiei o constituie un transfer de sarcină Fe(II)→L, fierul bivalent avînd proprietatea de a se oxida relativ uşor.

Este de aşteptat ca, pentru un acelaşi ion metalic, poziţia benzii de transfer de sarcină să depindă de natura ligandului, respectiv de electronegativitatea sa. În figura 12.40 s-au reprezentat spectrele de absorbţie, în domeniul în care apar transferurile de sarcină, pentru speciile complexe $[CoX_4]^{2-}$, X = Cl, Br, I. Se observă că, odată cu scăderea electronegativităţii halogenului, benzile de transfer de sarcină se deplasează spre lungimi de undă mai mari, respectiv spre energii mai mici.

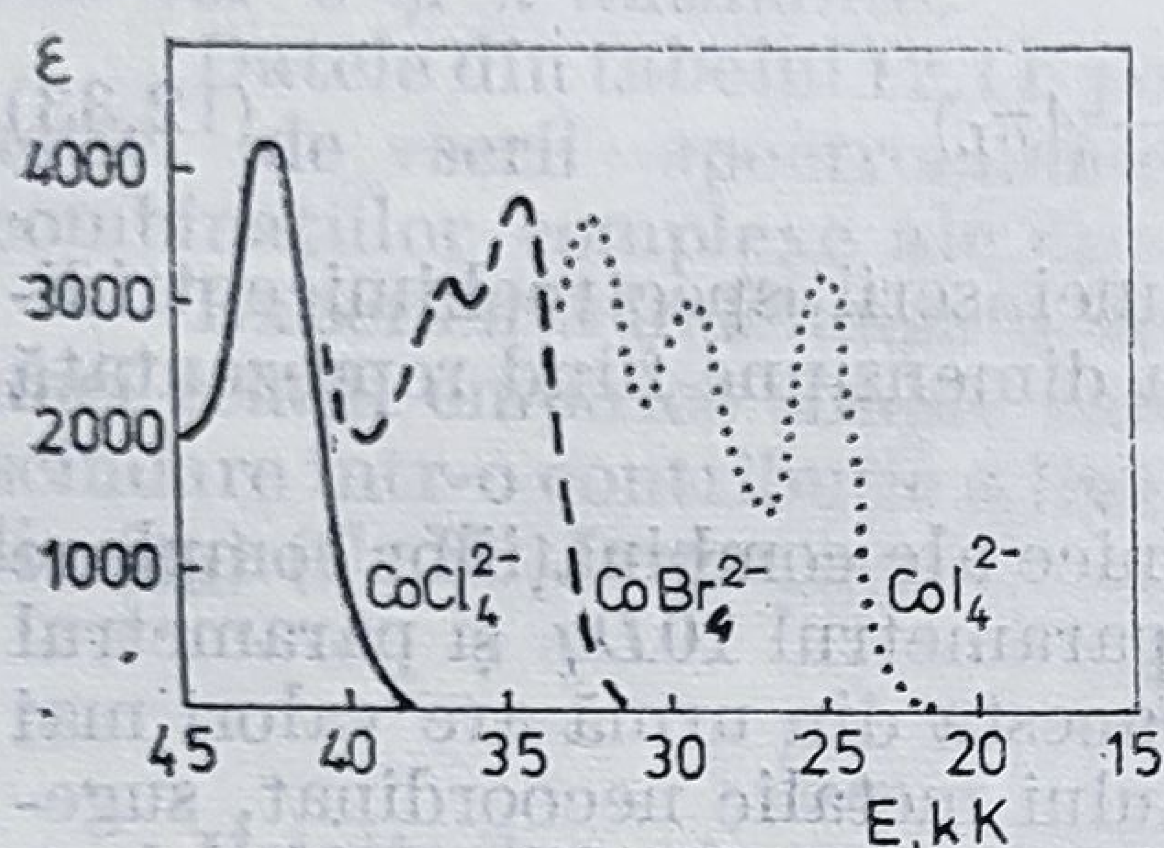


Figura 12.40. — Spectrele de transfer de sarcină ale speciilor complexe $[CoX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I)

În mod obişnuit transferul de sarcină nu duce la o oxidare (sau reducere) reversibilă. Cu toate acestea, în seria halogenocomplecşilor $[CuCl_4]^{2-}$, $[CuBr_4]^{2-}$, $[CuI_4]^{2-}$ banda atribuită transferului de sarcină apare la valori tot mai mici ale energiei, astfel încît pentru iododerivat procesul devine ireversibil, conducînd, în final, la reducerea Cu(II) şi obţinerea iodurii de cupru(I).

Benzile de transfer de sarcină nu sînt caracteristice numai combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale; ele apar şi în spectrele de absorbţie a numeroşi compuşi simpli (halogenuri, oxizi etc.) sau ale combinaţiilor complexe ale metalelor din grupele A (aşa se explică culoarea galbenă a ionului complex $[PbCl_6]^{2-}$)

Benzile de absorbţie atribuite tranziţiei unui electron dintr-un orbital localizat pe un atom către un orbital localizat pe un atom vecin se întîlnesc aşadar în spectrele majorităţii compuşilor anorganici, chiar dacă nu sînt provocate de radiaţii din domeniul vizibil (ca în cazul halogenurilor metalelor alcaline).

Observaţia că poziţia benzilor datorate transferului de sarcină se corelează cu diferenţa dintre electronegativităţile ionului metalic şi ligandului a condus la intoducerea conceptului de *electronegativitate optică* (C. K. Jørgensen).

În domeniul lungimilor de undă mici apar benzile datorate tranziţiilor *proprii ligandului* ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$; n reprezintă orbitalii de nelegătură). Faţă de spectrul ligandului liber, aceste benzi pot apare, prin coordinare, deplasate hipso- sau batocrom. Dacă tranziţiile proprii ligandului sînt afectate puternic prin coordinare, se poate ajunge la concluzia că, în urma interacţiunii cu ionul metalic, a avut loc o modificare a structurii electronice a ligandului.

În figura 12.41 sînt reprezentate tipurile de tranziţii, discutate mai sus, răspunzătoare de comportarea spectrală a compuşilor coordinativi.

În sfîrşit, o altă categorie importantă de tranziţii, caracteristice combinaţiilor complexe polinucleare conţinînd ioni metalici ai aceluiaşi element în stări de oxidare diferite, o constituie *tranziţiile de intervalenţă* : M(II)⌒M(III) ; M(III)⌒M(IV) ; M(II)⌒M(IV) etc. Exemplul clasic îl constituie albastrul de Berlin care poate fi considerat drept un compus polinuclear, în care sînt prezente unităţile structurale $[Fe(II)(CN)_6]$ şi $[Fe(III)(CN)_6]$; nici unul din aceşti cromofori mononucleari nu prezintă

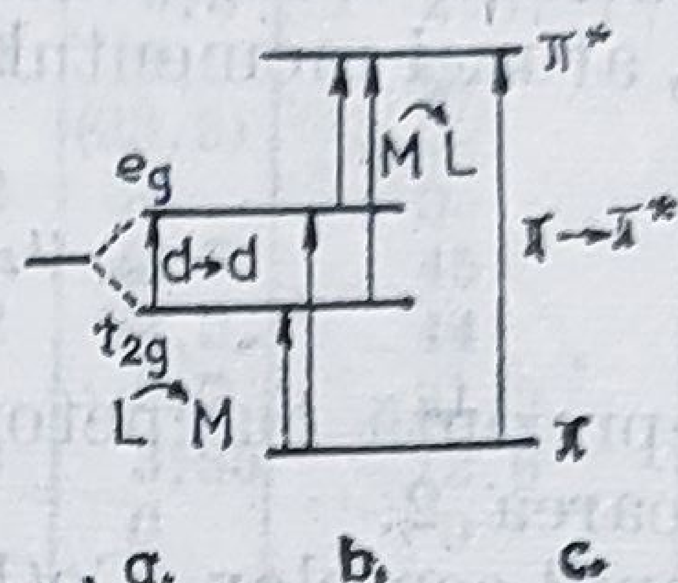


Figura 12.41. — Principalele tipuri de tranziţii electronice în combinaţiile complexe : a) tranziţii $d-d$, atribuite cîmpului liganzilor ; b) tranziţii cu transfer de sarcină ; c) tranziţii proprii ligandului.

o absorbţie care să conducă la culoarea albastru intens. În figura 12.42 este reprezentat spectrul de absorbţie al unui asemenea compus (cu *valenţă mixtă*), $KFe(III)\,Fe(II)\,(CN)_6$, aşa-numitul albastru de Berlin

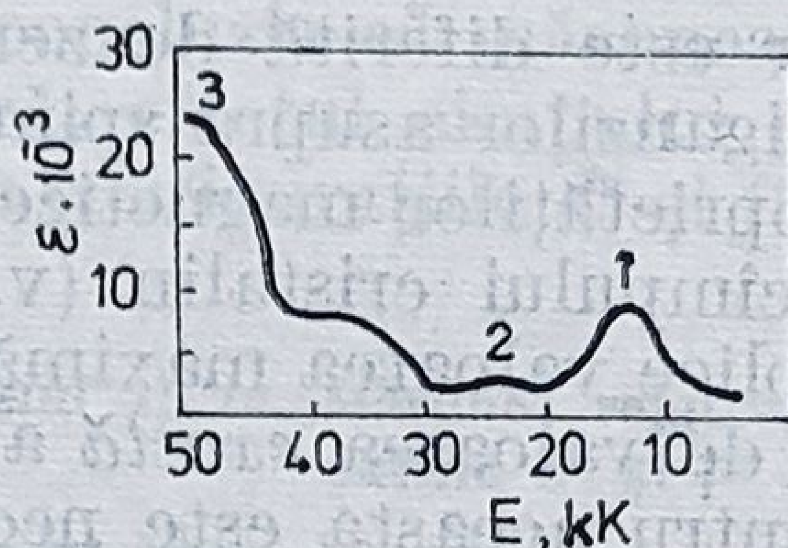


Figura 12.42. — Spectrul electronic al compusului $KFe(II)Fe(III)\,(CN)_6$.

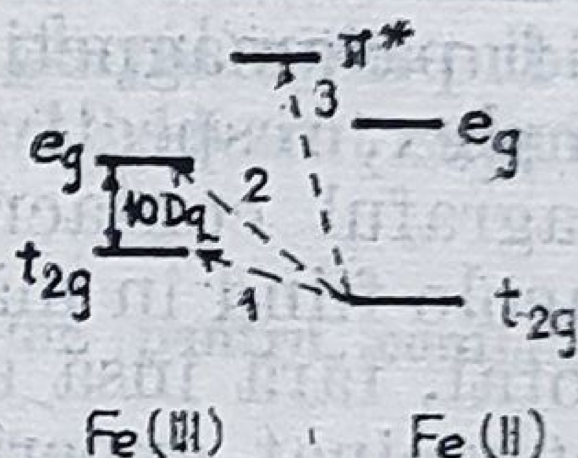


Figura 12.43. — Schema tranziţiilor electronice în compusul $KFe(II)Fe(III)(CN)_6$.

solubil, iar în figura 12.43 sînt prezentate tranziţiile care sînt răspunzătoare de cele trei benzi numerotate din spectru : benzile 1 şi 2 provin din tranziţii electronice de intervalenţă, Fe(II)⌒Fe(III), iar banda 3 dintr-un transfer de sarcină, M⌒L. Este interesant de observat că banda atribuită tranziţiei 2 este deplasată în spectru faţă de cea atribuită tranziţiei 1 printr-un interval energetic egal cu separarea $t_{2g} - e_g$, $10Dq$, în cîmp cristalin, pentru ionul de Fe(III).

Înţelegerea naturii tranziţiilor electronice care apar în diferitele clase de compuşi anorganici prezintă nu numai o importanţă pur cognitivă, legată strict de explicarea culorii acestora, ci, în sens mai larg, furnizează elementele necesare explicării şi prevederii anumitor aplicaţii practice ale combinaţiilor complexe în chimia analitică (în metodele optice de analiză*), în fotochimie sau în fizica laserilor.

12.4.2. PROPRIETĂŢI MAGNETICE

În măsura în care se consideră că majoritatea combinaţiilor complexe sînt generate de metalele de tip d şi f, avînd substraturile respective

* Un exemplu imediat îl constituie dozarea spectrofotometrică a Fe(II) cu 2,2'-dipiridil.

incomplet ocupate cu electroni, atunci este lesne de înțeles că, dintre tipurile extreme de comportare magnetică (dia- și paramagnetism), ultimul suscită un interes mai crescut. Totodată, ținînd seama de influența liganzilor asupra orbitalilor d, (analizată în capitolul 12.3), se înțelege că studiul proprietăților magnetice ale compușilor coordinativi constituie unul din cele mai eficiente mijloace de investigare ale structurii acestora.

Momentul magnetic cuprinde, în general, o contribuție orbitală și o contribuție de spin. Dacă l_z reprezintă momentul orbital iar s_z momentul de spin, atunci momentul magnetic pe direcția z este dat de expresia :

$$\mu_z = (l_z + g \cdot s_z)\, \mu_B \tag{12.34}$$

unde μ_B reprezintă magnetonul Bohr iar g factorul lui Landé, avînd de regulă valoarea 2.

Fie ionul complex $[Co(III)\,F_6]^{3-}$; pentru a-i putea prevedea proprietățile magnetice trebuie ca, mai întîi, să i se determine starea fundamentală, prin luarea în considerare a repulsiei interelectronice, a cîmpului liganzilor precum și a cuplajului spin-orbită. Dacă momentul angular rezultant este nul, atunci ionul complex considerat va fi diamagnetic, iar dacă valoarea momentului angular este diferită de zero, compusul respectiv va fi paramagnetic. Efectul liganzilor asupra spinului total al unui ion complex, respectiv asupra proprietăților magnetice, a fost analizat în paragraful consacrat teoriei cîmpului cristalin (v. fig. 12.15), discuția de acolo fiind în măsură să explice valoarea maximă sau minimă a spinului total, fără însă a da seamă de valoarea *exactă* a momentului magnetic determinat experimental. Pentru aceasta este necesară luarea în considerare a ambelor componente, orbitală și de spin, precum și a contribuției lor relative. Prin urmare, în condițiile manifestării cuplajului spin-orbită, valoarea momentului magnetic se calculează prin formula :

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)}\, \mu_B \tag{12.35}$$

unde $g = 1 + \dfrac{J(J+1) + L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$, este factorul lui Landé.

Se reamintește faptul că pentru nivelul d ocupat mai puțin de jumătate, termenul fundamental are valoarea $J = L - S$ iar pentru cazul în care este ocupat mai mult de jumătate, cel mai coborît termen are valoarea $J = L + S$.

Dacă $L = 0$ (absența contribuției orbitale), atunci $J = S$ și

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\, \mu_B = \sqrt{n(n+2)}\, \mu_B \tag{12.36}$$

unde n reprezintă numărul electronilor neîmperecheați.

Pentru ionul complex $[CoF_6]^{3-}$ de tip spin maxim, formula (12.35) conduce la o valoare a momentului magnetic egală cu $\mu = 6{,}7$ MB iar valoarea determinată numai de spin calculată pe baza relației (12.36) este $\mu = 4{,}9$ MB, în timp ce experimental se găsește $\mu = 5{,}3$ MB (MB, magnetoni Bohr). Compararea acestor date conduce la concluzia, generală de altfel pentru seria $3d$, că momentul orbital este diminuat sau „stins" complet în complecși (tab. 12.14), efectul cuplajului spin-orbită fiind mic. Dimpotrivă, în cazul combinațiilor complexe ale elementelor $4f$ și $5f$

Tabelul 12.14. Momentele magnetice calculate și experimentale pentru cationii hidratați ai elementelor din seria 3d

Nr. electr. d	Ion	Stare fundam. a ion. liber	S	L	J	μ^2 (exp)	$g^2J(J+1)$	$4S(S+1)$
0	Sc^{3+}	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0
1	Ti^{3+}	$^2D_{3/2}$	1/2	2	3/2	2,9	2,4	3
2	V^{3+}	$^3F_2$	1	3	2	6,8	2,67	8
3	V^{2+}, Cr^{3+}	$^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2	14,9	0,6	15
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	$^5D_0$	2	2	0	(23,3)	0	24
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2	34	35	35
6	Fe^{2+}	$^5D_4$	2	2	4	28,7	45	24
7	Co^{2+}	$^4F_{9/2}$	3/2	3	9/2	24,0	44	15
8	Ni^{2+}	$^3F_4$	1	3	4	9,7	31,3	8
9	Cu^{2+}	$^2D_{5/2}$	1/2	2	5/2	3,35	12,6	3
10	Cu^2, Zn^{2+}	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0

energia interacțiunii spin-orbită este mare, iar calculul momentelor magnetice ia în considerare valorile lui J, pornind de la relația (12.35). Se trage de aici concluzia că mărimea relativă a efectelor amintite (repulsia interelectronică, efectul cîmpului cristalin, cuplajul spin-orbită) nu este aceeași pentru configurațiile d^n și f^n. În tabelul 12.15 sînt cuprinse valorile

Tabelul 12.15. Mărimea relativă a perturbațiilor pentru configurațiile d^n și f^n

Configurația	Repulsie interelectronică	Cîmpul liganzilor	Cuplaj spin-orbită	Energia medie de împerechere a electronilor
$3d^n$	12000	15000	400	6000
$4d^n$	8000	22000	1000	4000
$5d^n$	5000	25000	2500	3000
$4d^n$	15000	50	1500	6000
$5f^n$	10000	100[a]	2500	3000

[a] Valori tipice numai pentru M(III)

medii *tipice* ale acestor mărimi pentru metalele d și f. De remarcat valorile mari ale efectului cîmpului liganzilor și ale interacțiunii spin-orbită pentru metalele din seriile $4d$ și $5d$, comparativ cu cele din prima serie tranzițională.

Pentru înțelegerea stingerii componentei orbitale a momentului magnetic, în momentul formării combinației complexe, se impun cîteva precizări suplimentare. În primul rînd, dacă într-un ion liber există o degenerare orbitală ($L \neq 0$) atunci acest ion va fi caracterizat printr-un moment magnetic orbital; dacă degenerarea orbitală este pierdută (de exemplu, prin interacțiunea ionului cu vecinătatea reprezentată de liganzi) contribuția orbitală la valoarea momentului magnetic este anulată. Cu toate acestea, trebuie precizat că degenerarea orbitală este o condiție necesară dar nu și suficientă pentru manifestarea momentului magnetic orbital. Care este explicația acestei comportări? Un electron posedă un

moment angular orbital în jurul unei axe atunci cînd orbitalul pe care îl ocupă poate fi transformat, printr-o rotație cu un unghi oarecare în jurul axei respective, într-unul echivalent și de aceeași energie. Astfel, într-un atom sau ion liber, orbitalul d_{xy} se trsformă în orbitalul $d_{x^2-y^2}$ printr-o rotație cu 45° în jurul axei z (v. fig. 12.8); la fel, de pildă orbitalul d_{xz} se transformă în d_{yz}, prin rotația cu 90° în jurul axei z (fig. 12.44). Orbitalul

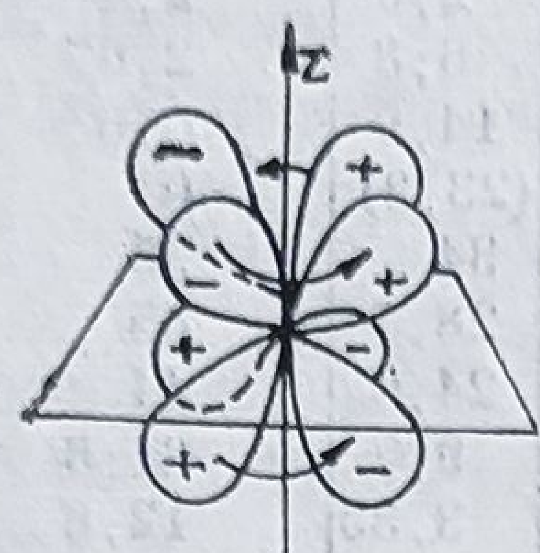


Figura 12.44. — Circularea densității electronice în jurul unei axe de coordonate într-un subnivel t_{2g} incomplet ocupat cu electroni.

d_{z^2} are momentul orbital și cel magnetic, față de axa z, egal cu zero ($m = 0$). De altfel, figura 12.44 sugerează analogia care se poate face între circulația curentului electric într-un solenoid sau, mai bine, într-un inel dintr-un material conductor de electricitate și trecerea unui electron, în urma rotației, din orbitalul d_{xz} în orbitalul d_{yz}. În ambele situații, curentului circular i se asociază un moment magnetic.

În cazul unui ion complex anumite direcții, determinate de poziția liganzilor, capătă semnificație fizică, ridicîndu-se degenerarea orbitalilor d (v. cap. 12.3). În cîmp de simetrie octaedrică orbitalii d_{xz} și d_{yz} sînt echivalenți din punct de vedere energetic precum și față de operațiile de rotație; în schimb, orbitalii d_{xy} și $d_x2_{-y}2$ nu mai sînt degenerați iar electronul plasat în oricare din acești doi orbitali nu va poseda un moment magnetic orbital. Cum electronul din orbitalul d_{z^2} nu posedă, de asemenea, un moment orbital, se ajunge la concluzia că electronii e_g nu vor aduce o contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic.

Pe baza acestor observații, se poate prevedea pentru care din configurațiile d^n, în complecșii octaedrici, este de așteptat o stingere completă a componentei orbitale și anume:

spin maxim: $t_{2g}^3(^4A_{2g})$, $t_{2g}^3\ e_g^1(^5E_g)$, $t_{2g}^3\ e_g^2(^6A_{1g})$

$$t_{2g}^6\ e_g^2(^3A_{2g}),\ t_{2g}^6\ e_g^3(^2E_g)$$

spin minim: $t_{2g}^6(^1A_{1g})$, $t_{2g}^6\ e_g^1(^2E_g)$

Pentru următoarele configurații electronice se prevede o anumită contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic:

spin maxim: $t_{2g}^1(^2T_{2g})$, $t_{2g}^2(^3T_{1g})$, $t_{2g}^4\ e_g^2(^5T_{2g})$, $t_{2g}^5\ e_g^2(^4T_{1g})$
spin minim: $t_{2g}^4\ (^3T_{1g})$, $t_{2g}^5(^2T_{2g})$

Cele de mai sus sînt echivalente cu a spune că stingerea componentei orbitale este de așteptat în cazul combinațiilor complexe avînd o stare fundamentală de tip A sau E.

Cum însă starea fundamentală a unei specii complexe depinde de stereochimia acesteia, este de așteptat ca, pe baza măsurărilor magnetice să se obțină informații asupra geometriei combinațiilor complexe. Iată

un exemplu : pentru combinațiile complexe ale cobaltului(II), de tip spin-maxim, în geometrie octaedrică starea fundamentală este $^4T_{1g}$ (v. fig. 12.39), iar pentru simetrie tetraedrică termenul fundamental este $^4A_2$. În virtutea celor de mai sus, sînt de așteptat valori mai mari ale momentelor magnetice pentru combinațiile complexe octaedrice ale cobaltului(II), decît pentru cele tetraedrice, avînd în vedere manifestarea componentei orbitalei. În tabelul 12.16 sînt selectate cîteva exemple de com-

Tabelul 12.16. Momente magnetice pentru cîteva combinații complexe ale cobaltului (II)

Compus	Culoare	μ (MB)	Stereochimie
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	roz	5,1	octaedric
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	roz	5,0	octaedric
$[CoPy_4(NCS)_2]$	roz	5,16	octaedric
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	albastru	4,40	tetraedric
$[CoCl_4]^{2-}$	albastru	4,60	tetraedric
$[CoBr_4]^{2-}$	albastru	4,72	tetraedric
$[CoPy_2Cl_2]$	albastru	4,42	tetraedric

binații complexe ale Co(II), împreună cu datele magnetice corespunzătoare, care confirmă previziunile de mai sus.

Corelarea datelor magnetice cu cele spectrale (v. fig. 12.38) constituie una din căile moderne de stabilitate a stereochimiei combinațiilor complexe. Se reamintește, de asemenea, cazul clasic al combinațiilor complexe ale nichelului (II) tetracoordinat : cele cu structură plan-pătrată sînt diamagnetice iar cele tetraedrice au o comportare paramagnetică (cu momente magnetice variind între 3,7 și 4,0 MB).

Combinații complexe cu proprietăți magnetice anormale

Există cazuri, și acestea sînt destul de numeroase, cînd valoarea experimentală a momentului magnetic diferă mult de cea calculată prin una din formulele de mai sus. Comportarea magnetică anormală are multiple cauze, dintre care vor fi amintite numai două.

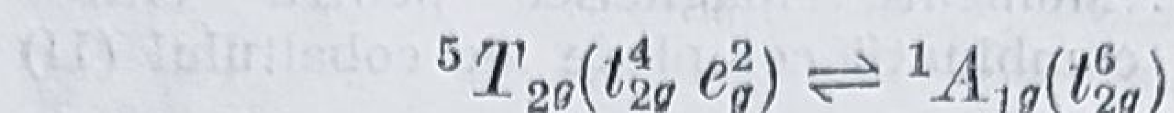
a) O primă cauză o constituie posibilitatea realizării unei *încrucișări între stări de spin diferite :*

spin maxim $\rightleftharpoons$ spin minim

O astfel de situație era de prevăzut, ținînd seama de mărimea relativă a efectelor cîmpului liganzilor și a repulsiei interelectronice, pentru cazul în care cele două efecte sînt aproximativ egale, (vezi și fig. 12.18). Asemenea combinații complexe pot exista în ambele stări de spin (maxim sau minim), echilibrul depinzînd de condițiile experimentale. Bineînțeles că va fi de așteptat o comportare magnetică anormală de acest tip pentru combinațiile complexe ale ionilor metalici avînd configurațiile electronice d^4, d^5, d^6 și d^7 (v. paragraful 12.3.2 și fig. 12.15).

22 — c. 229

Unul din exemplele cel mai des citate îl constituie combinația complexă $[Fe(1,10\text{-phen})_2(NCS)_2]$ care prezintă un moment magnetic dependent de temperatură și anume : un paramagnetism corespunzător configurației $t_{2g}^4\, e_g^2$(4 electroni neîmperecheați) la temperatura camerei și o valoare extrem de mică a momentului magnetic la temperaturi joase. Scăderea momentului magnetic are loc brusc la o anumită temperatură critică, T_c (în cazul de față $T_c = 175$ K la care momentul magnetic scade la 0,70 MB), și este atribuită unei tranziții reversibile cvintet-singlet (încrucișare de spin) care are loc la temperatura respectivă :



$$^5T_{2g}(t_{2g}^4\, e_g^2) \rightleftharpoons {}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$$

Trebuie observat că în situația descrisă mai sus, modificarea stării de spin nu afectează configurația combinației complexe.

b) Există cazuri în care anomalia proprietăților magnetice este pusă pe seama unui echilibru între stări de spin diferite, determinat însă de coexistența unor specii complexe avînd configurații diferite (cu același număr de coordinare sau cu numere de coordinare diferite). Exemplele cele mai numeroase sînt furnizate de chimia coordinativă a nichelului(II). Se reamintește că pentru nichelul bivalent speciile plan-pătrate sînt diamagnetice iar cele tetraedrice și octaedrice au o comportare paramagnetică. În paragraful consacrat geometriilor și numerelor de coordinare s-a afirmat că anumiți factori sterici, legați de natura liganzilor, pot determina alegerea unei configurații plan-pătrate sau tetraedrice (v. compușii de tipul XXVI), astfel încît se pot prevedea situații în care ambele forme — tetraedrică (paramagnetică) și plan-pătrată (diamagnetică) — pot coexista, în anumite condiții experimentale. Prezența celor două specii (izomere, în definitiv) cu proprietățile magnetice diferite explică valoarea anormală a momentului magnetic determinat experimental :

plan-pătrat ⇌ tetraedric
(diamagnetic) (paramagnetic)

Alte exemple, din această categorie, sînt combinațiile complexe de tipul NiL_2X_2, unde L reprezintă o fosfină terțiară iar X un anion halogenură. Compușii derivați de la trifenilfosfină au o geometrie tetraedrică iar cei de la trialchilfosfine sînt plan-pătrați. Dacă însă ligandul organic este o alchil-arilfosfină terțiară, în soluție se stabilește un echilibru între cele două forme Se cunosc situații în care cele două forme coexistă și în fază solidă ca în cazul compusului $[Ni((C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P)_2Br_2]$. Acest tip de izomerie, determinat de unghiurile diferite dintre legăturile metal-ligand, poartă numele de *alogonie* (*allos* = diferit *gonia* = unghi).

În anume situații, determinate în special de particularitățile electronice ale liganzilor, respectiv de tăria cîmpului creat de aceștia, se pot realiza echilibre între specii diferind și prin numărul de coordinare, de tipul :

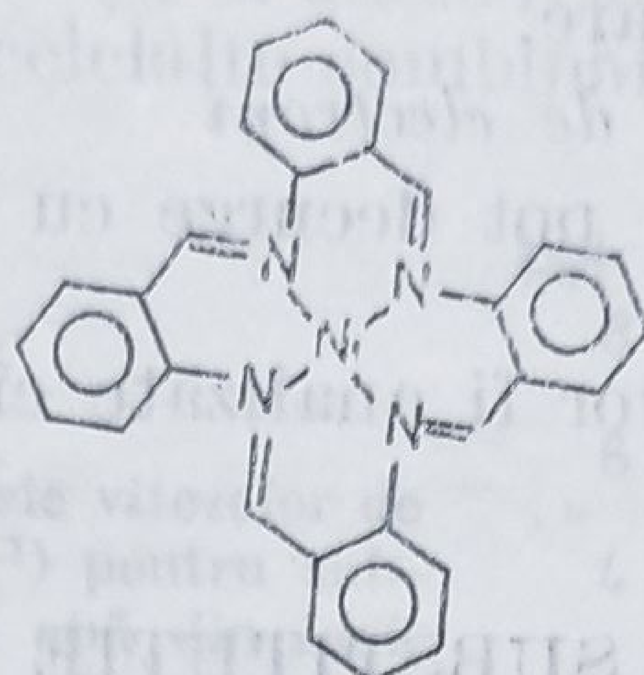
plan-pătrat ⇌ octaedric
(diamagnetic) (paramagnetic)

Realizarea unor asemenea echilibre presupune coordinarea în pozițiile axiale libere a altor două particule (molecule de solvent, anioni din sfera de ionizare) :

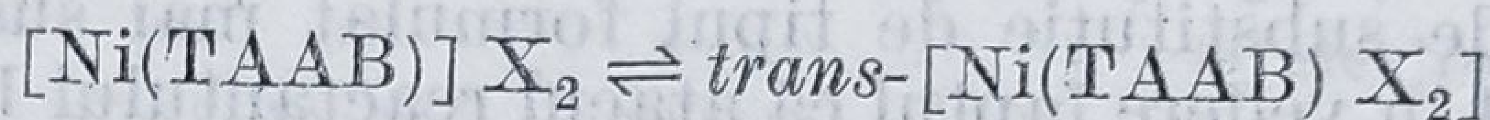


$$[NiL_4] + 2L' \rightleftharpoons trans\text{-}[NiL_4L'_2]$$
(diamagnetic) (paramagnetic)

Dintre numeroasele exemple existente se amintește aici cazul combinațiilor complexe de tipul $[Ni(TAAB)X_2]$, unde TAAB este ligandul macrociclic tetrakis-anhidro-amino-benzaldehidă :



Funcție de natura anionilor X^-, respectiv de capacitatea lor de a se coordina (și prin urmare, de poziția lor în seria spectrochimică), pot exista specii diamagnetice ($X^- = ClO_4^-$, BF_4^-, $(C_6H_5)_4B^-$), paramagnetice ($X^- = NCS^-$, N_3^-) dar și cu valori intermediare ale momentului magnetic (cuprinse între 0 și 3,2 MB) pentru $X^- = Cl^-$ și Br^-, valori datorate, în acest din urmă caz, echilibrului :



$$[Ni(TAAB)]X_2 \rightleftharpoons trans\text{-}[Ni(TAAB)X_2]$$

Cele prezentate mai sus nu sînt decît o introducere calitativă în problematica vastă a proprietăților magnetice ale compușilor coordinativi. Abordarea cantitativă a fenomenelor prezentate face obiectul unor tratări mai avansate.

12.5. REACTIVITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Efortul *chimiștilor* experimentatori și teoreticieni este concentrat asupra structurii și reactivității compușilor chimici, sub toate aspectele și cu toate consecințele ce decurg de aici. Desigur, reacțiile substanțelor reprezintă principala problemă a chimiei anorganice și organice, dar aprofundarea cunoștințelor de structură moleculară împreună cu dezvoltarea chimiei cuantice au permis, în ultimii 15—20 de ani, abordarea și a reactivității chimice, pe baze mecanic-cuantice *. Un rol important în elaborarea teoriei generale a reactivității chimice îl joacă reacțiile combinațiilor complexe. Deși diversitatea reacțiilor acestora este mai mare decît cea a compușilor organici, este posibilă, și utilă, o clasificare a reacțiilor combinațiilor complexe pe baza mecanismelor de reacție, întocmai ca în chimia organică. Iată, deci, o astfel de clasificare a reacțiilor combinațiilor complexe, clasificare în care pot fi incluse și reacțiile celorlalte clase de compuși anorganici :

A. *Reacții ce decurg cu modificarea sferei de coordinare:*

a) Reacții de substituție.

b) Reacții de adiție (care conduc la creșterea numărului de coordinare).

---

* Sarcina aplicării la scară industrială a unora din rezultatele chimiei fundamentale, ținînd seama de cerințele ce se impun (surse de materii prime și energie, rentabilitate etc.) revine tehnologiei chimice.

c) Reacţii de eliminare (care conduc la micşorarea numărului de coordinare).

d) Reacţii ce decurg între liganzii coordinaţi sau la liganzii coordinaţi.

e) Reacţii de izomerizare.

B. *Reacţii cu transfer de electroni*

Acestea, la rîndul lor, pot decurge cu sau fără modificarea sferei de coordinare.

În cele ce urmează, vor fi analizate cîteva din tipurile de reacţii amintite mai sus.

12.5.1. REACŢII DE SUBSTITUŢIE

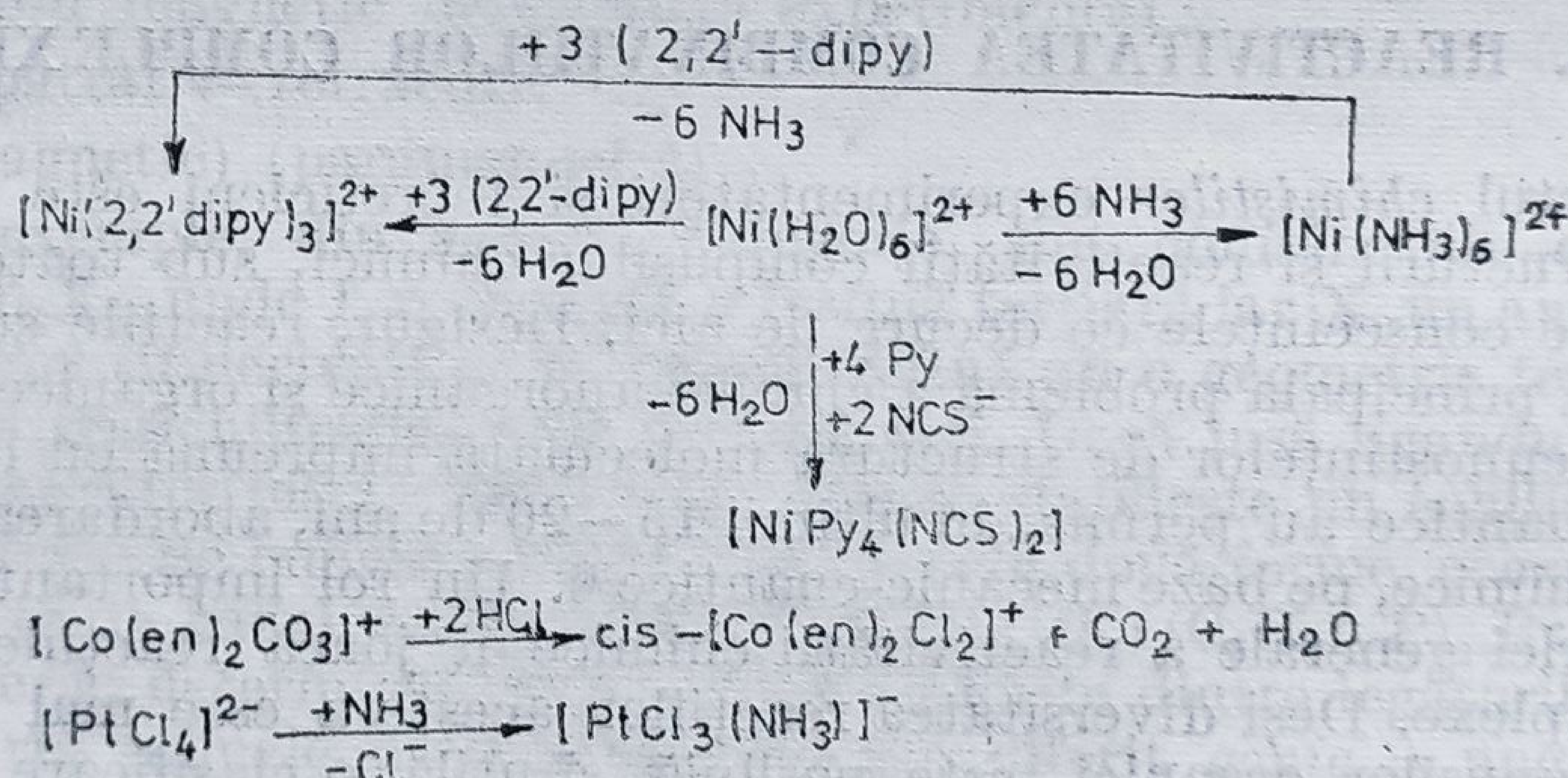
Cele mai studiate şi, de altfel, cele mai numeroase reacţii ale combinaţiilor complexe sînt reacţiile de substituţie a unui ligand cu o altă specie din mediu avînd proprietăţi potenţiale de ligand :



$$[ML_n] + :L' \rightarrow [ML_{n-1}\,L'] + :L$$

Reacţiile de substituţie de tipul formulat mai sus sînt substituţii nucleofile, avînd în vedere faptul că atacul reactantului L are loc la ionul metalic.

În chimia combinaţiilor complexe, reacţiile de substituţie au, în primul rînd, o importanţă preparativă : majoritatea metodelor de obţinere a combinaţiilor complexe constau în înlocuirea unui ligand (cel mai ades H_2O) cu ligandul dorit.



Pe de altă parte, studiul sistematic al reacţiilor de substituţie, corelat cu datele de structură moleculară, furnizează elementele necesare înţelegerii factorilor care determină reactivitatea chimică a combinaţiilor complexe : natura ionului metalic (prin configuraţia electronică şi starea de oxidare), liganzii existenţi în sfera de coordinare, natura reactantului, mediul de reacţie etc. Dependenţa vitezei de reacţie de natura ionului metalic, pentru cazul substituţiei unei molecule de apă din acva-complecşi octaedrici, este ilustrată în diagramele din figura 12.45 (M. Eigen*, 1963).

---

* Manfred Eigen, laureat al premiului Nobel pentru chimie, pe anul 1967, împreună cu R. G. W. Norrish şi G. Porter pentru studiul reacţiilor chimice foarte rapide.

Analiza diagramelor din figură, ca și alte dovezi experimentale conduc la următoarele concluzii :

— combinațiile complexe în care ionii metalici au configurațiile electronice d^3 (Cr^{3+}), d^6, (Co^{3+} și, în unele reacții, Fe^{2+}) și d^8 (Ni^{2+}) reacționează mult mai greu decît celelalte combinații complexe. Observația este

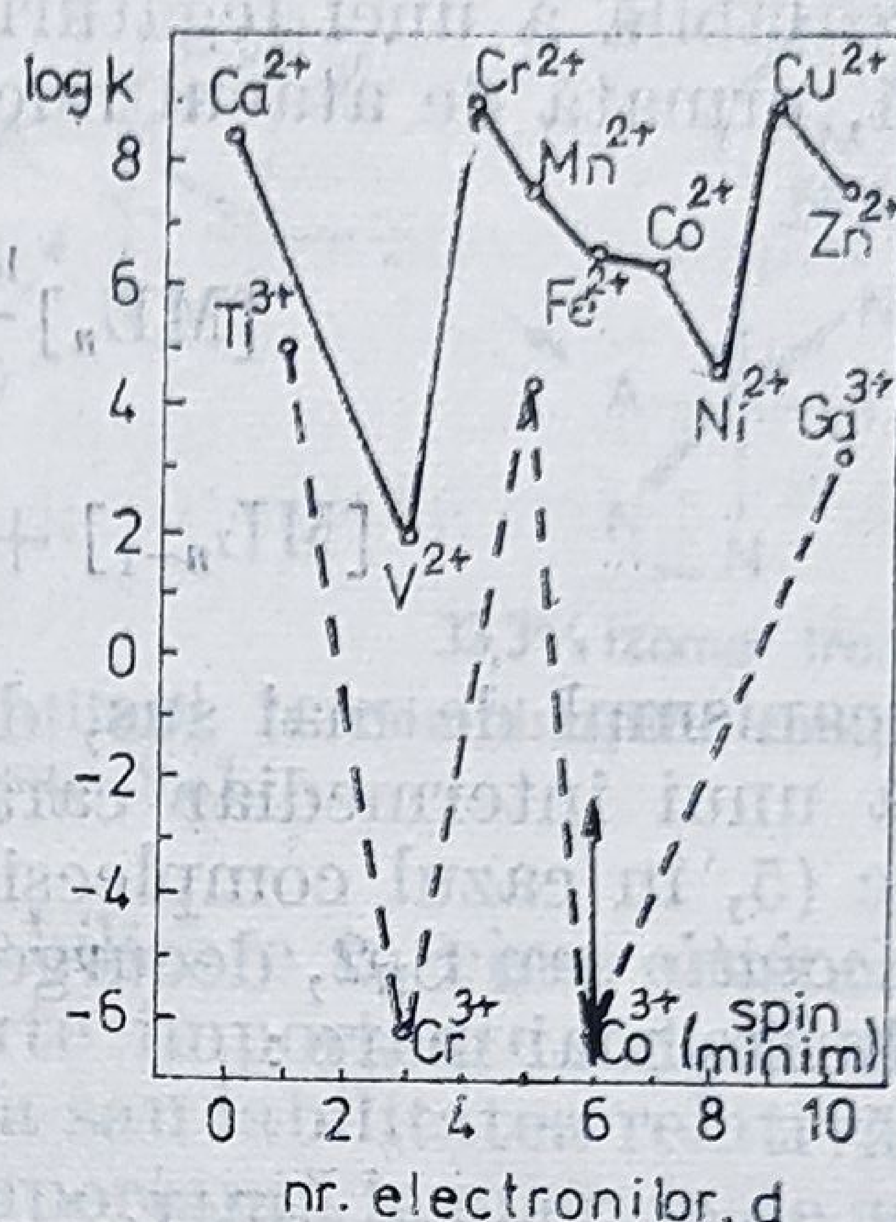


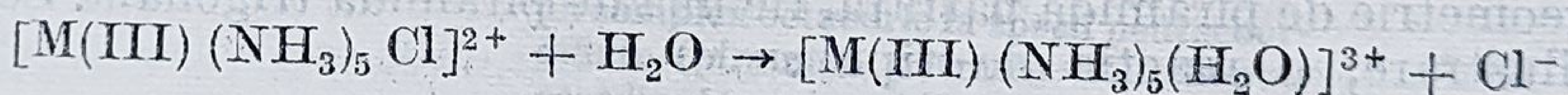
Figura 12.45. — Constantele vitezelor de reacție de ordinul 1 (sec^{-1}) pentru substituția unei molecule de apă din ionii complecși $[M(H_2O)]^{2+,3+}$. În diagamă s-a inclus și domeniul de valori al constantei de viteză pentru reacțiile de substituție la combinațiile complexe ale cobaltului(III) — spin minim, nefiind disponibile date pentru aqua-complexul respectiv.

generală, fiind valabilă în toate reacțiile de substituție ca și în cele cu transfer de electroni ;

— constantele de viteză sînt mai mici în cazul ionilor M^{3+}, comparativ cu cele ale reacțiilor ionilor M^{2+} ;

— în general, substituția liganzilor în complecșii de tip spin-minim decurge cu viteză mai mică față de cazul celor de tip spin-maxim. Astfel, ionul diamagnetic $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ reacționează mult mai lent față de cel paramagnetic $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. De asemenea, ionul diamagnetic $[Fe(CN)_6]^{4-}$ schimbă mult mai greu liganzii decît specia paramagnetică $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, ambele conținînd Fe(II) (d^6) ;

— combinațiile complexe ale metalelor din seria $3d$ sînt mai reactive decît cele ale elementelor din seriile $4d$ și $5d$. De exemplu, pentru reacția



$$[M(III)(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightarrow [M(III)(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^-$$

vitezele de reacție scad în ordinea : Co > Rh > Ir. Această observație poate fi corelată și cu creșterea caracterului de clasa b al ionului metalic (v. cap. 4) ;

— combinațiile complexe în care ionul metalic are configurația d^8-spin-minim (geometrie plan-pătrată) reacționează mai lent comparativ cu cele octaedrice avînd configurația electronică d^8-spin-maxim, dar mult mai rapid față de cele octaedrice cu configurația tip spin-minim (de exemplu combinațiile complexe plan-pătrate ale nichelului(II) reacționează mai rapid față de cele diamagnetice, cu structură octaedrică, ale Fe(II) și Co(III)).

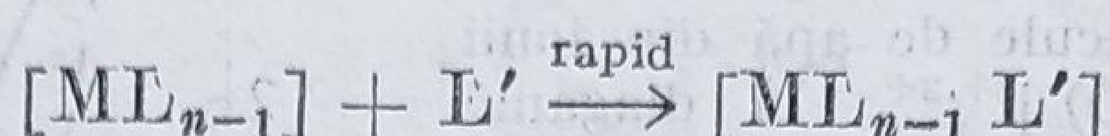
Concluziile de mai sus ar putea constitui și o explicație a faptului că lucrările clasice ale lui Werner asupra sintezei dirijate a diferitelor tipuri de izomeri (geometrici, optici, de legătură) au fost axate pe chimia Cr(III), Co(III) și Pt(IV). Într-adevăr, majoritatea reacțiilor din chimia anorganică sînt extrem de rapide, astfel încît și studiile cinetice ulterioare au fost

realizate utilizînd combinații complexe ale cromului (III), cobaltului(III), paladiului(II) și platinei(II), ale căror reacții decurg cu viteze destul de mici, accesibile măsurărilor clasice.

Reacțiile de substituție discutate pot decurge după două mecanisme, la fel ca și cele bine cunoscute din chimia organică. Primul propune scindarea prealabilă a unei legături M—L, aceasta fiind etapa determinată de viteză, urmată de atacul nucleofil al reactantului L′ :

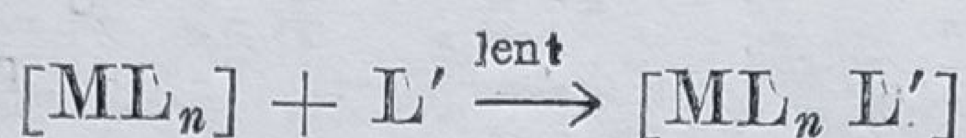


$$[ML_n] \xrightarrow{\text{lent}} [ML_{n-1}] + L$$

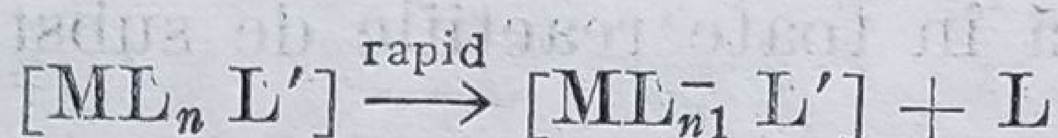


$$[ML_{n-1}] + L' \xrightarrow{\text{rapid}} [ML_{n-1}L']$$

Mecanismul de mai sus, de tip *disociativ* sau S_N1, presupune deci formarea unui intermediar caracterizat printr-un număr de coordinare mai mic (5, în cazul complecșilor octaedrici). Celălalt tip de mecanism de tip *asociativ* sau S_N2, decurge cu formarea unui intermediar cu număr de coordinare mai mare :



$$[ML_n] + L' \xrightarrow{\text{lent}} [ML_n L']$$



$$[ML_n L'] \xrightarrow{\text{rapid}} [ML_{n-1} L'] + L$$

Trebuie înțeles însă că mecanismele prezentate corespund în realitate unor situații limită, care presupun existența unor intermediari. O altă posibilitate de desfășurare a unei reacții chimice o constituie mecanismul *concertat*, prin care ruperea și formarea legăturilor decurg sincron.

Întocmai ca și în chimia organică, mersul unei reacții de substituție după un mecanism sau altul poate fi urmărit studiind stereochimia produșilor de reacție ; în același mod, se obțin informații și asupra structurii intermediarului rezultat în etapa determinantă de viteză. Astfel, într-o reacție de substituție de tip S_N1, intermediarul pentacoordinat poate avea fie o geometrie de piramidă pătrată, fie una de piramidă trigonală. Se alege spre ilustrare, o reacție de tipul :



$$trans\text{-}[M(en)_2AX] + Y \rightarrow [M(en)_2AY] + X$$

În cazul în care intermediarul are o structură de piramidă pătrată, produsul de reacție va avea o configurație *trans* ; dacă însă intermediarul pentacoordinat are o stereochimie de bipiramidă trigonală, atunci se va obține un amestec de stereoizomeri : 33% izomer *trans* și 66% izomer *cis*, respectiv amestecul racemic format din cei doi enantiomeri *cis*-$[M(en)_2AY]$ (fig. 12.46).

Din păcate însă, analiza statistică a produșilor de reacție, din punctul de vedere al stereochimiei lor, nu conduce întotdeauna la concluzii atît de clare, concordante cu cele sugerate în figura 12.46. Mecanismele reacțiilor de substituție par a fi mai complicate încă și sînt determinate, ca și viteza reacțiilor respective, de o multitudine de factori electronici și sterici. De altfel, diagramele din figura 12.45 sugerează dependența vitezei unor reacții de substituție de structura electronică a ionilor metalici ;

privind cu atenţie, se observă că aceste diagrame prezintă o dependenţă exact inversă celei indicate în figura 12.17. Cu alte cuvinte, constantele de viteză cele mai mici sînt determinante pentru combinaţiile complexe

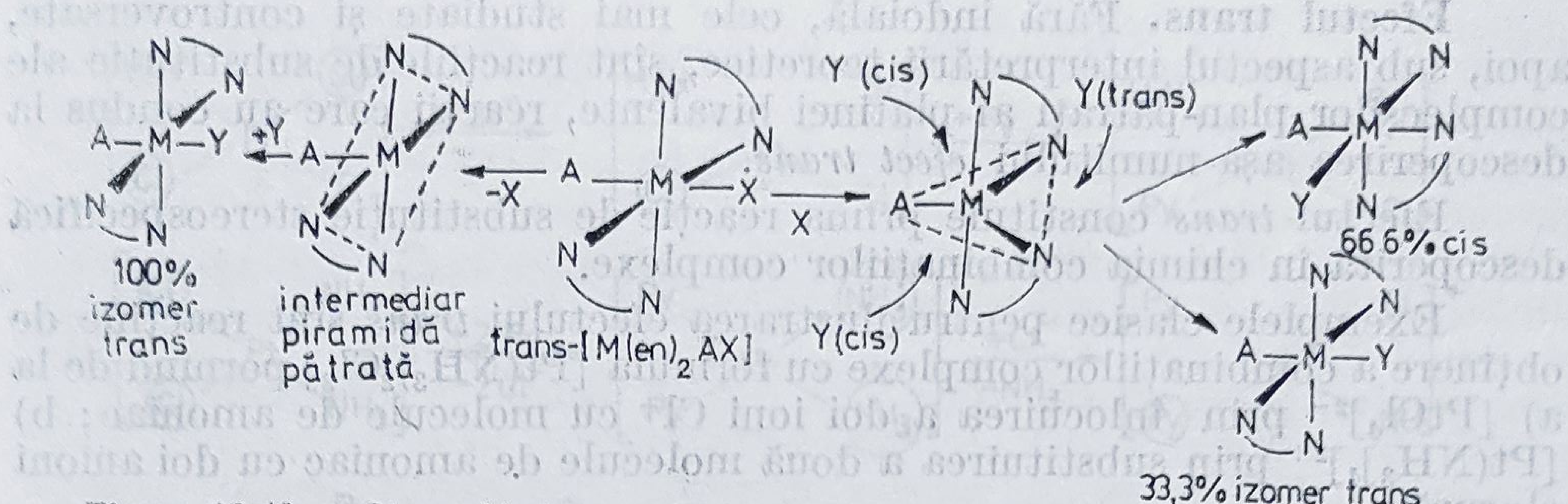


Figura 12.46. — Stereochimia reacţiilor de substituţie la combinaţiile complexe octaedrice prin mecanism S_N1.

caracterizate printr-o energie mare de stabilizare în cîmp cristalin. Sîntem, deci, în posesia unei observaţii foarte importante : dacă există o legătură între energia orbitalilor d şi inerţia sau labilitatea relativă a combinaţiilor complexe, atunci o contribuţie importantă la energia de activiare a reacţiilor de substituţie o are modificarea energiei orbitalilor d, trecînd din starea fundamentală în cea de tranziţie (F. Basolo, R. G. Pearson, 1967). Într-adevăr, considerînd formarea unor intermediari cu geometrie cunoscută, se poate calcula variaţia energiilor orbitale, în unul din modelele studiate (cîmpul liganzilor sau modelul acoperirii angulare). În tabelul 12.17 sînt prezentate rezultatele unui astfel de calcul, care oferă o justificare teoretică datelor experimentale care au stat la baza construirii diagramelor din figura 12.45.

Compararea reactivităţii combinaţiilor complexe ale metalelor trivalente cu cele ale metalelor divalente, în virtutea celor discutate pînă aici, trebuie să ia în considerare, pe de o parte, valorile mai mari ale para-

Tabelul 12.17. Variaţia energiei de stabilizare în cîmp cristalin (unităţi Dq) în trecerea de la un complex octaedric la specii pentacoordinate (piramidă pătrată) sau heptacoordinate (piramidă pentagonală)

Config. electronică	Spin[a] maxim		Spin minim	
	N.C.=5	N.C.=7	N.C.=5	N.C.=7
d^0	0	0	0	0
d^1	+0,57	+1,28	+0,57	+1,28
d^2	+1,14	+2,56	+1,14	+2,56
d^3	−2,00	−4,26	−2,00	−4,26
d^4	+3,14	−1,07	−1,43	−2,98
d^5	0	0	−0,86	−1,70
d^6	+0,57	+1,28	−4,00	−8,52
d^7	+1,14	+2,56	+1,14	−5,34
d^8	−2,00	−4,26	−2,00	−4,26
d^9	+3,14	−1,07	+3,14	−1,07
d^{10}	0	0	0	0

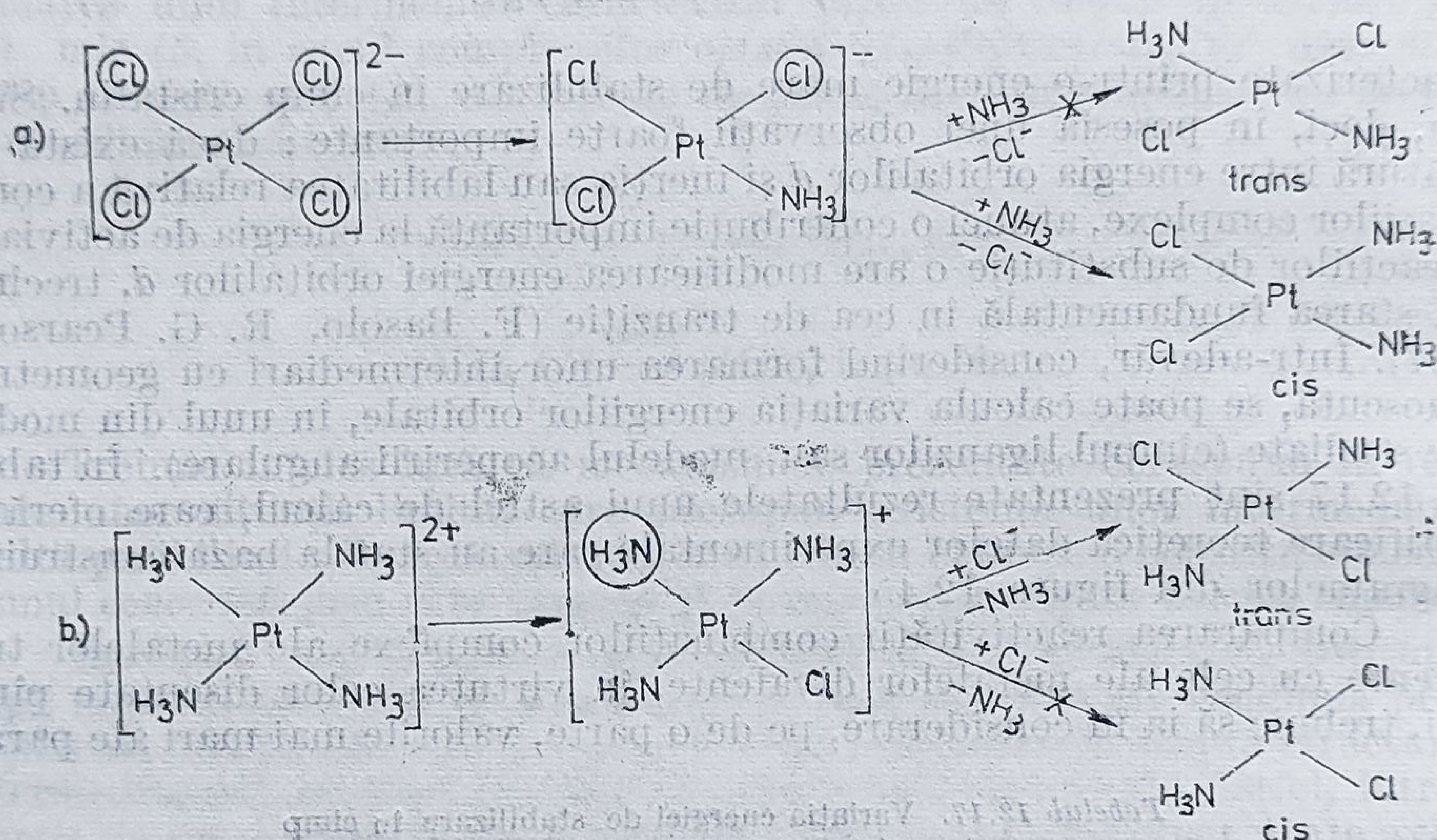
[a] Valorile negative corespund unei destabilizări

metrului $10Dq$ pentru primele și, pe de altă parte, faptul că sarcina mai mare a ionului metalic determină o creștere a interacțiunii metal-ligand și, prin urmare, a inerției complecșilor respectivi.

Efectul trans. Fără îndoială, cele mai studiate și controversate, apoi, sub aspectul interpretării teoretice, sînt reacțiile de substituție ale complecșilor plan-pătrați ai platinei bivalente, reacții care au condus la descoperirea așa-numitului *efect trans*.

Efectul *trans* constituie prima reacție de substituție stereospecifică descoperită în chimia combinațiilor complexe.

Exemplele clasice pentru ilustrarea efectului *trans* sînt reacțiile de obținere a combinațiilor complexe cu formula $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ pornind de la a) $[PtCl_4]^{2-}$ prin înlocuirea a doi ioni Cl^- cu molecule de amoniac; b) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ prin substituirea a două molecule de amoniac cu doi anioni clorură:



Analiza modului în care decurg reacțiile de mai sus conduce la cîteva observații:

— în prima etapă poate fi substituit oricare din cei patru liganzi ai platinei, aceștia fiind echivalenți;

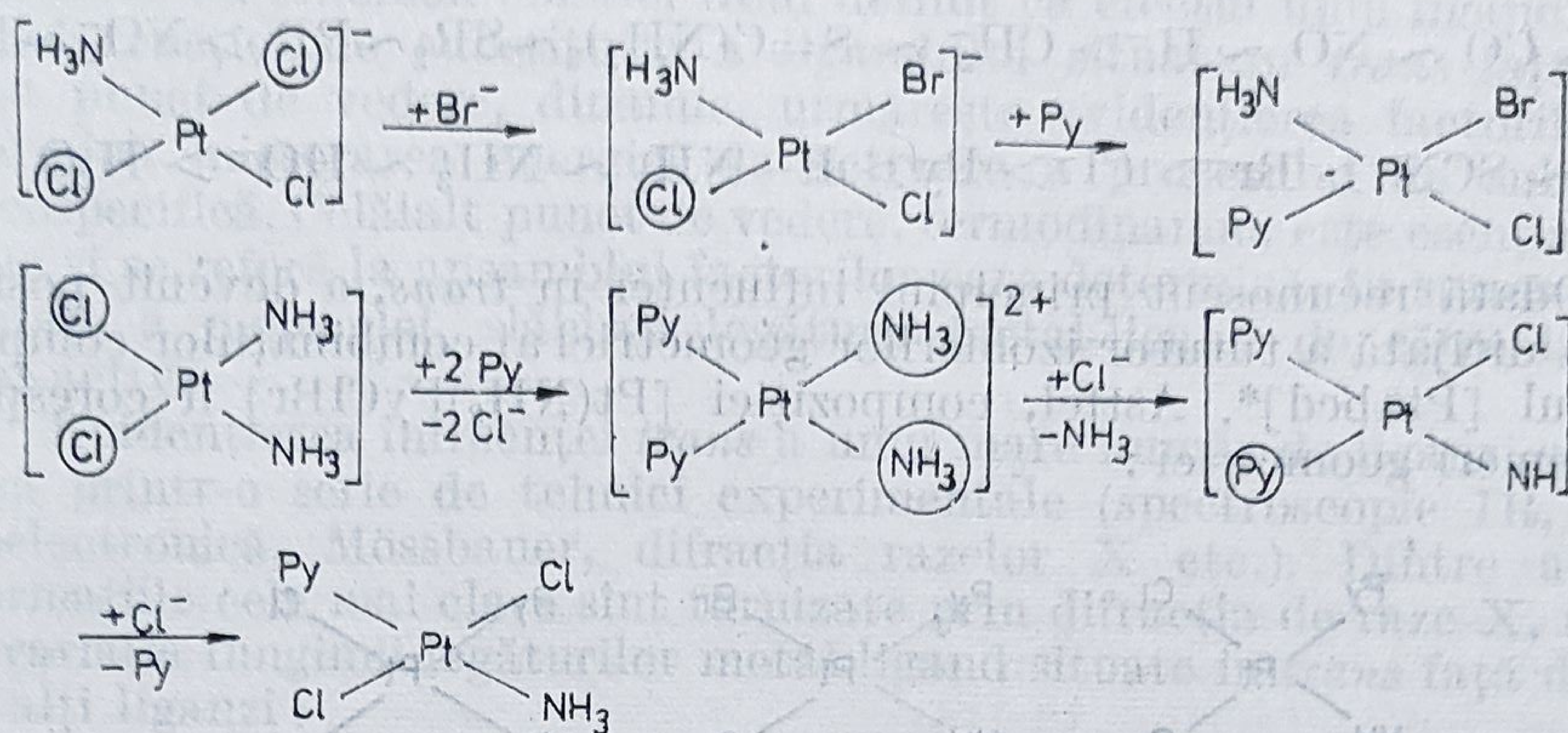
— în cea de a doua etapă, deși potențial pot fi obținuți cei doi izomeri geometrici ai combinației $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ în proporție egală, în realitate se obține numai unul dintre ei și anume: izomerul *cis* pornind de la $[PtCl_4]^{2-}$ și izomerul *trans* dacă se pleacă de la $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

Ambele procese au comun faptul că practic se obține acel izomer care rezultă prin substituirea unui ligand situat în *trans* față de ionul clorură (care în schemele respective au fost încercuiți).

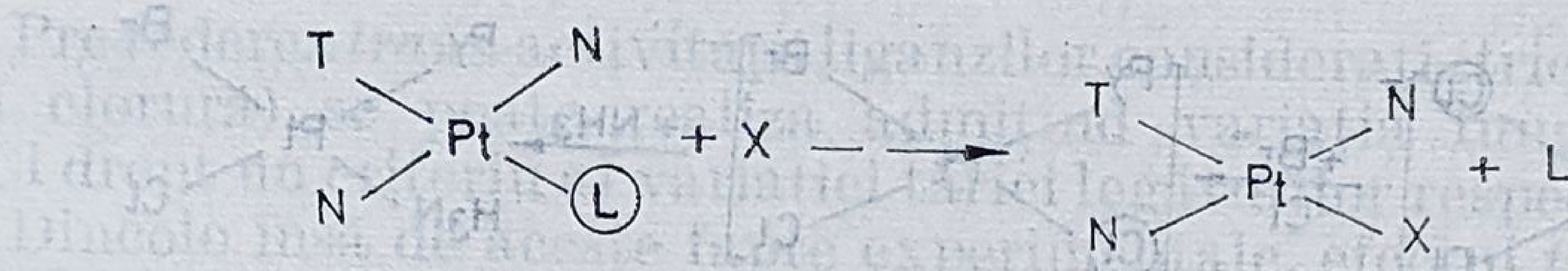
Înainte de analiza și alte reacții care ilustrează efectul *trans*, se amintește o regulă empirică utilă în înțelegerea fenomenului studiat: în condiții echivalente, legătura metal-halogen este în general mai labilă decît legătura metal-azot.

Numeroase alte reacții ale combinațiilor complexe plan-pătrate ale platinei bivalente, unele dintre ele cunoscute încă de către Werner iar

altele studiate apoi sistematic de către I. I. Cerniaev, au confirmat existența unei substituții stereospecifice :

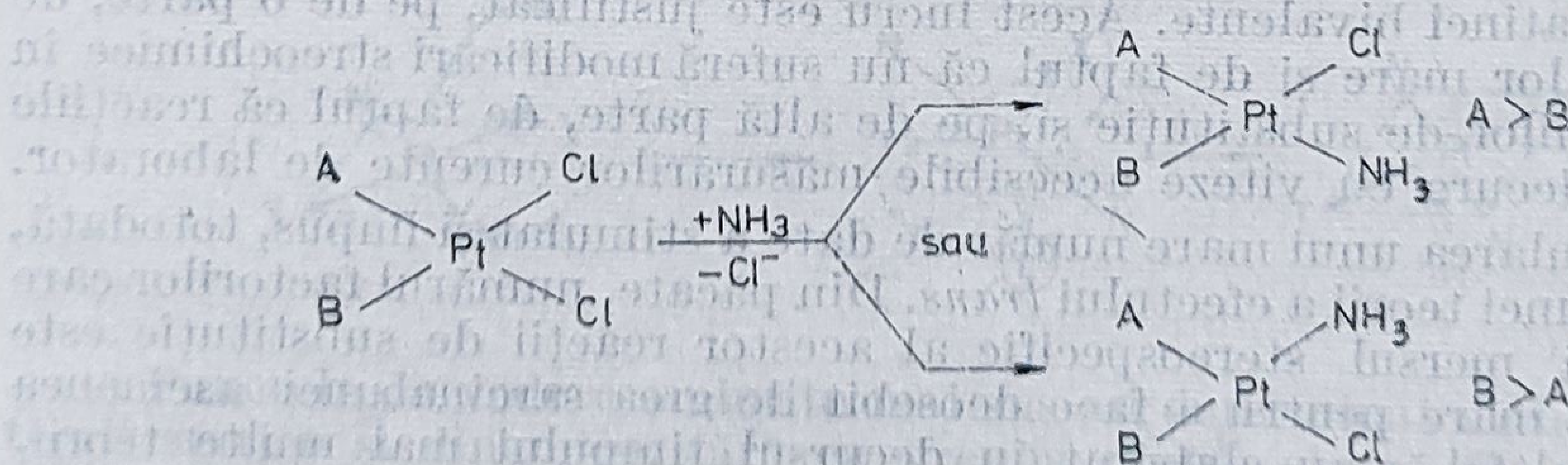


Reacțiile de acest tip au putut fi interpretate prin recunoașterea efectului unui ligand asupra vitezei de substituție a ligandului situat în *trans* față de el, fenomen care poartă denumirea de *efect trans* (I. I. Cerniaev, 1926) :



În schema de mai sus prin T s-a notat ligandul *trans*-activ, prin N au fost desemnați liganzii fără proprietăți de dirijare stereospecifică a reacției ; X este reactantul nucleofil iar L gruparea fugace.

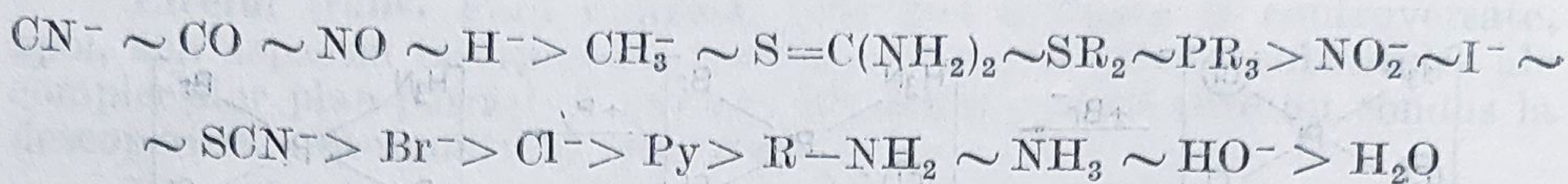
Prezența mai multor tipuri de liganzi în sfera de coordinare ridică o altă problemă, și anume aceea a mărimii relative a efectului *trans* exercitat de către liganzi. Astfel, reacția compușilor de tipul *cis*-$[PtABCl_2]$ cu amoniacul poate decurge în două moduri, funcție de gradul interacțiunii liganzilor A sau B cu anionii clorură situați în *trans* :



Revenind la exemplele de reacție prezentate mai sus se ajunge la concluzia că liganzii pot fi ordonați funcție de valoarea influenței lor *trans* :

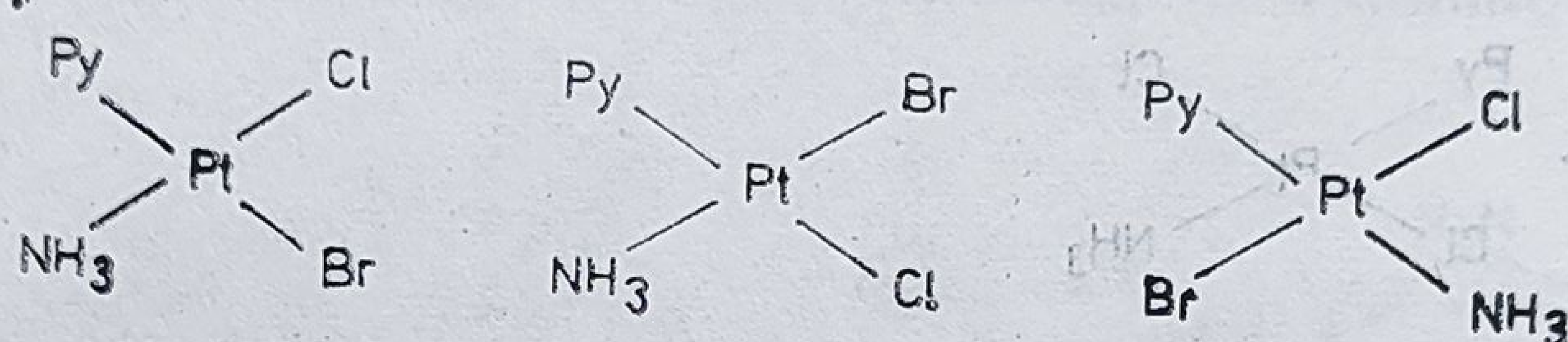


Studiul a numeroase reacții de acest tip a permis ulterior ordonarea unui mare număr de liganzi pe baza variației *trans*-activității lor :

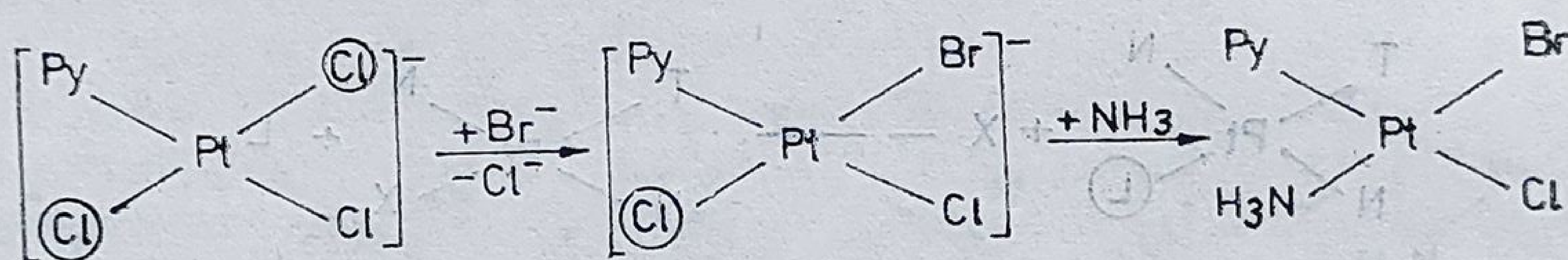


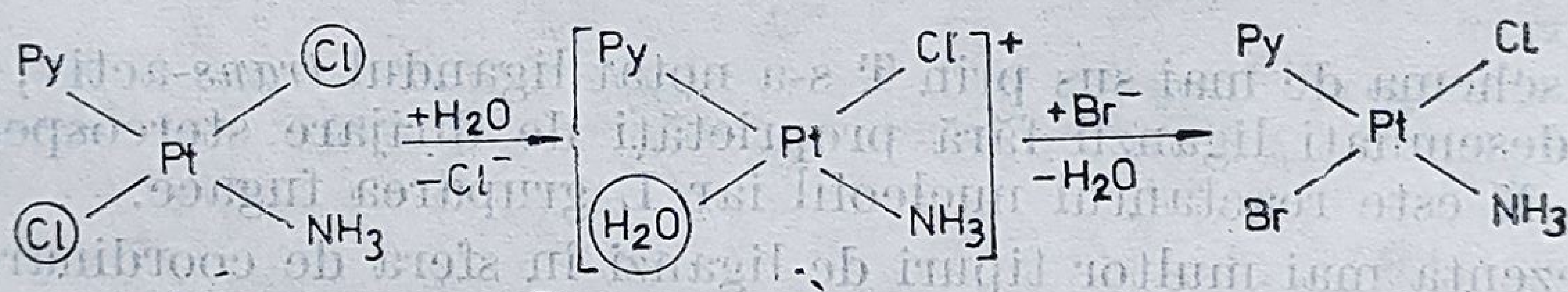
$$CN^- \sim CO \sim NO \sim H^- > CH_3^- \sim S{=}C(NH_2)_2 \sim SR_2 \sim PR_3 > NO_2^- \sim I^- \sim$$
$$\sim SCN^- > Br^- > Cl^- > Py > R{-}NH_2 \sim NH_3 \sim HO^- > H_2O$$

Odată recunoscut principiul influenței în *trans*, a devenit posibilă sinteza dirijată a tuturor izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe de tipul [Ptabcd]*. Astfel, compoziției $[Pt(NH_3)PyClBr]$ îi corespund trei izomeri geometrici :



Pentru primul dintre ei a fost indicată posibilitatea de sinteză mai sus ; ceilalți doi s-au obținut prin suitele de transformări :





Deși reacții asemănătoare au fost semnalate și pentru combinațiile complexe plan-pătrate ale altor ioni metalici, cele mai multe studii experimentale și teoretice asupra efectului *trans* au fost efectuate asupra combinațiilor platinei bivalente. Acest lucru este justificat, pe de o parte, de stabilitatea lor mare și de faptul că nu suferă modificări streochimice în cursul reacțiilor de substituție și, pe de altă parte, de faptul că reacțiile respective decurg cu viteze accesibile măsurărilor curente de laborator.

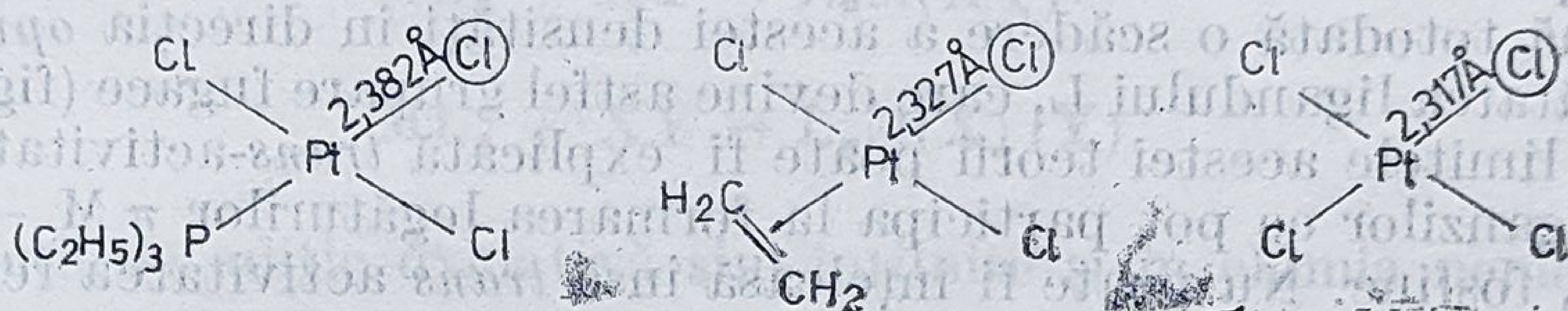
Acumularea unui mare număr de date a stimulat și impus, totodată, elaborarea unei teorii a efectului *trans*. Din păcate, numărul factorilor care influențează mersul stereospecific al acestor reacții de substituție este suficient de mare pentru a face deosebit de grea sarcina unei asemenea teorii. De altfel, s-au elaborat în decursul timpului mai multe teorii, fiecare dintre ele evidențiind rolul anumitor factori : polarizabilitatea liganzilor, tăria legăturilor π, interacțiunea σ.

---

* Sinteza stereospecifică a izomerilor corespunzători compoziției [Ptabcd] a constituit, prin anii 1920, o confirmare a structurii lor plan-pătrate, structură care prevedea existența a trei diastereoizomeri, în timp ce modelul tetraedric prevedea existența a doi enantiomeri.

În general, problemele de reactivitate chimică sînt abordate din două puncte de vedere, cinetic și termodinamic*, care, în cazul de față, au condus la definirea *efectului trans* și a *influenței trans*. Primul, efectul *trans*, este un fenomen cinetic, fiind definit ca efectul unui ligand asupra vitezei reacției de substituție a ligandului situat în *trans* față de el. Acest punct de vedere, dinamic, urmărește evidențierea factorilor care determină micșorarea energiei de activare a procesului de substituție stereospecifică. Celălalt punct de vedere, termodinamic, este esențialmente static și se referă la ansamblul factorilor care determină, în starea fundamentală a moleculei, slăbirea legăturii metal-ligand de către ligandul *trans*-activ.

Evidențierea influenței *trans* a unui mare număr de liganzi se realizează printr-o serie de tehnici experimentale (spectroscopie IR, RMN, fotoelectronică, Mössbauer, difracția razelor X etc.). Dintre acestea, informațiile cele mai clare sînt furnizate prin difracția de raze X, respectiv variația lungimii legăturilor metal-ligand situate în *trans* față de diferiți alți liganzi :

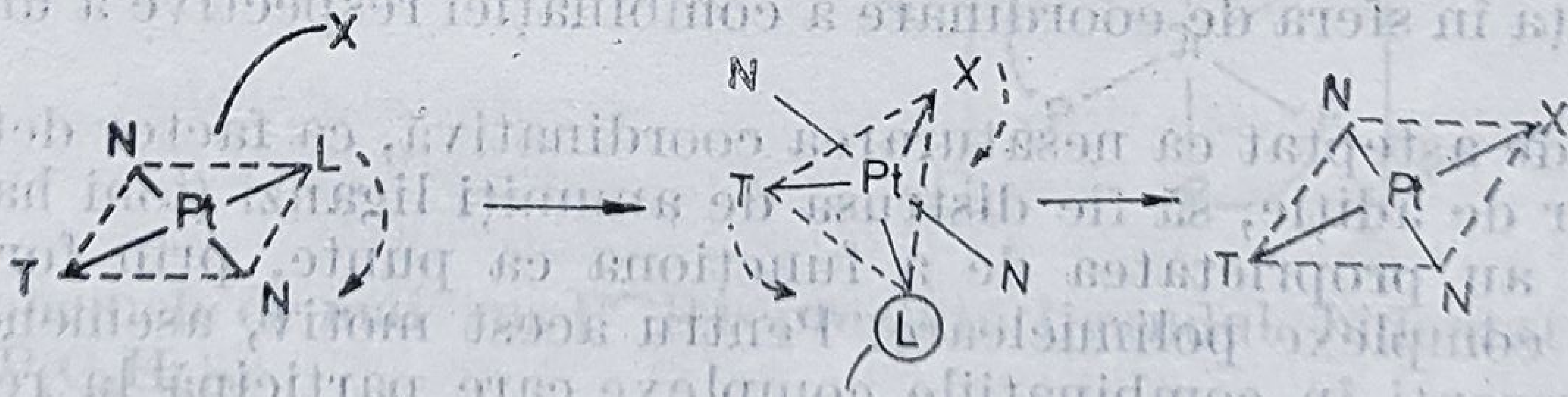


Prevederea *trans*-activității liganzilor considerați (trietilfosfină, etenă, anion clorură) se poate realiza admițînd variația lungimii legăturilor Pt—Cl drept un criteriu al variației tăriei legăturilor respective.

Dincolo însă de aceste fapte experimentale, efectul *trans* și influența *trans* se cer explicate teoretic. Dacă pentru explicarea influenței *trans* este considerată molecula în starea ei normală (fundamentală), punctul de vedere cinetic impune considerarea atentă a stării de tranziție (atît sub aspect electronic cît și steric).

Determinarea expresiei vitezei de reacție indică o dependență a vitezei atît la concentrația substratului cît și de cea a reactantului, sugerînd un mecanism asociativ de tip S_N2, care decurge printr-un intermediar pentacoordinat.

O serie de observații sugerează pentru acest intermediar o geometrie de bipiramidă trigonală :



Punctele de vedere amintite mai sus au determinat elaborarea unor teorii statice și dinamice, fără ca vreuna dintre ele să fie exhaustivă; mai mult, teoriile statice, care explică slăbirea legăturii *trans* sugerează un mecanism disociativ (S_N1) care însă nu a fost confirmat experimental.

---

* Este, dacă vreți, aceeași problemă ca aceea cunoscută din chimia organică, referitoare la diferența dintre bazicitate și nucleofilicitate.

De o popularitate mai mare se bucură teoriile dinamice, care urmăresc explicarea stabilizării intermediarului pentacoordinat*; dintre acestea, se amintește aici teoria lui Chatt și Orgel, teorie care explică efectul *trans* printr-un mecanism π. Conform acesteia, liganzii care pot forma legături π puternice, avînd un orbital vacant de simetrie și energie convena-

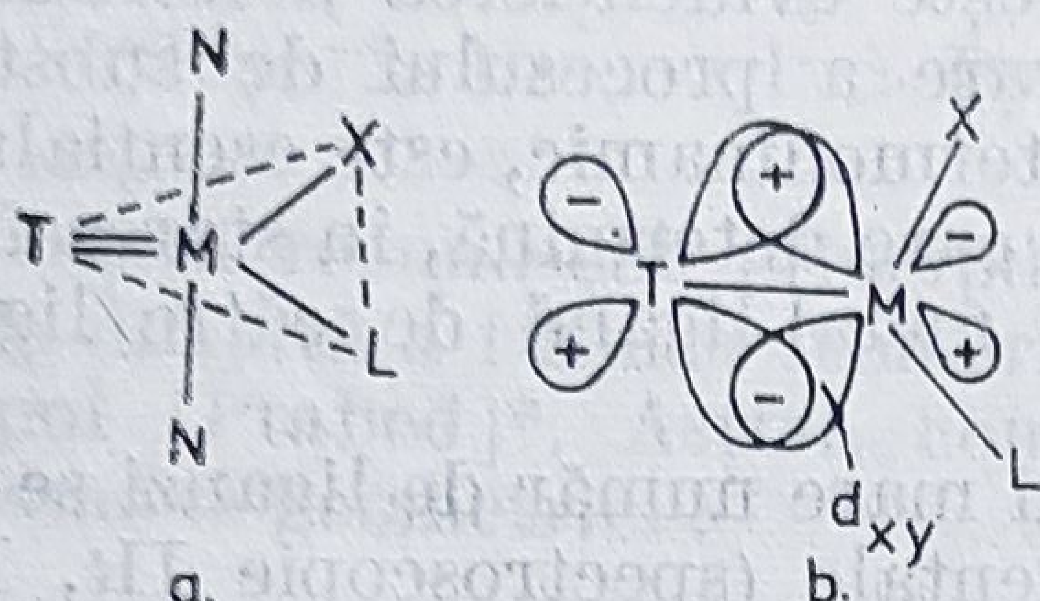


Figura 12.47. — Explicarea *trans*-activității ligandului T prin formarea legăturii π în starea de tranziție.

bile interacțiunii π, vor putea stabiliza intermediarul pentacoordinat, prin preluarea unei părți din densitatea electronică de la ionul metalic (legătură $\pi M \rightarrow T$) (fig. 12.47a).

Deplasarea densității electronice către ligandul *trans*-activ, T, determină totodată o scădere a acestei densități în direcția *opusă*, adică în vecinătatea ligandului L, care devine astfel grupare fugace (fig. 12.47b).

În limitele acestei teorii poate fi explicată *trans*-activitatea puternică a liganzilor ce pot participa la formarea legăturilor $\pi M \rightarrow L$: CN^-, CO, NO, fosfine. Nu poate fi înțeleasă însă *trans* activitatea remarcabilă a unor grupări care nu pot realiza legături π(H^-, CH_3^-).

În momentul de față, metodele de calcul în teoria orbitalilor moleculari permit evidențierea și a altor factori care determină mersul stereospecific al reacțiilor respective.

12.5.2. REACȚII DE ADIȚIE

Reacțiile de adiție ale combinațiilor complexe sînt reprezentate prin ecuația generală:



$$[ML_n] + L' \rightarrow [ML_n\ L']$$

care sugerează că aceste reacții vor fi caracteristice combinațiilor complexe coordinativ nesaturate sau care au proprietatea de a genera specii nesaturate printr-un proces de disociere. Prin nesaturarea coordinativă se înțelege prezența în sfera de coordinare a combinației respective a unor poziții vacante.

Este de așteptat ca nesaturarea coordinativă, ca factor determinant al reacțiilor de adiție, să fie distrusă de anumiți liganzi (ioni halogenură, HO^-) care au proprietatea de a funcționa ca punte, prin formarea de combinații complexe polinucleare. Pentru acest motiv, asemenea liganzi sînt rar prezenți în combinațiile complexe care participă la reacțiile de adiție și care, prin aceste reacții, pot funcționa drept catalizatori.

O altă condiție care trebuie îndeplinită de combinațiile complexe pentru a participa la reacțiile de adiție o constituie prezența unor liganzi cu carater de clasă *b*. Această condiție impusă liganzilor este justificată

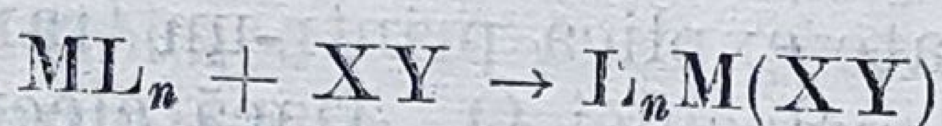
* Situația este în realitate încă mai complicată dacă se pune problema diferențierii unui *intermediar*, situat într-un minim relativ al curbei variației energiei, de un *complex activat* situat în maximul curbei respective.

de faptul că liganzii de clasă *b* (fosfine, arsine, oxid de carbon) determină o densitate electronică localizată pe orbitalii nelianți sau slab lianți ai ionului metalic.

Ușurința cu care are loc adiția la combinațiile complexe poate fi corelată cu disponibilitatea acestei densități electronice.

Studiul reacțiilor de adiție ale combinațiilor complexe prezintă, de asemenea, o importanță practică deosebită, întrucît astfel de reacții reprezintă etape intermediare în cataliza omogenă prin compuși coordinativi. În același sens, se amintește că activarea prin coordinare a unor molecule ca H_2, O_2, N_2 furnizează elemente importante pentru clarificarea unor probleme fundamentale ale catalizei omogene.

În cele ce urmează, vor fi discutate reacțiile de *adiție oxidativă* ale combinațiilor complexe, reacții care presupun atacul unei specii complexe, ML_n, asupra unei molecule X—Y, rezultînd un compus de adiție, ML_nXY, în care se stabilesc legături M—X și M—Y; totodată, legătura X—Y poate fi slăbită sau scindată:



$$ML_n + XY \rightarrow L_nM(XY)$$



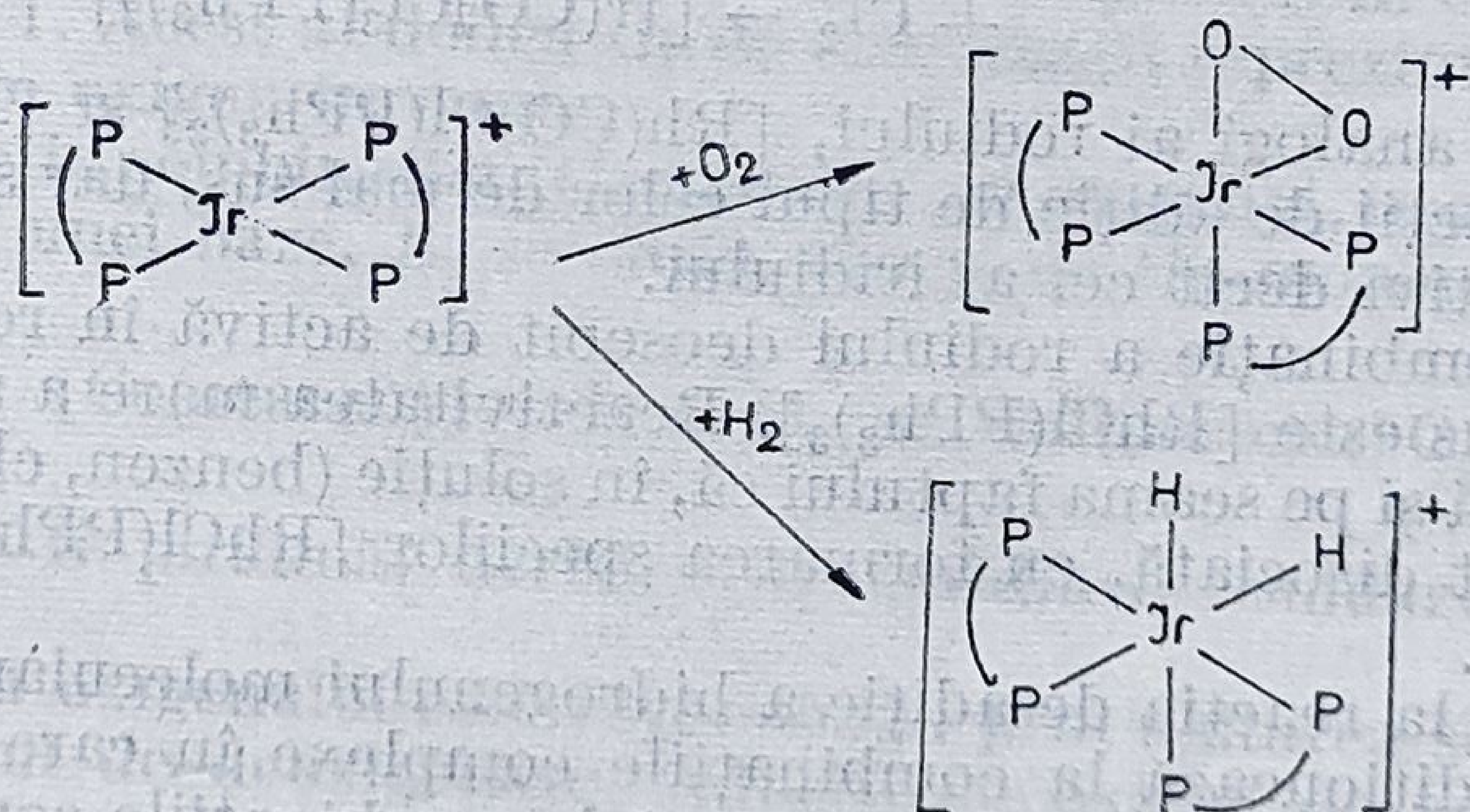
$$ML_n + XY \rightarrow L_nM(X)(Y)$$

Reacții de adiție oxidativă sînt întîlnite și în chimia nemetalelor:



$$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$$

dar cele mai numeroase și interesante exemple sînt furnizate de combinațiile complexe coordinativ nesaturate în care ionul metalic are configurațiile electronice d^8 sau d^{10}:



În schemele de mai sus P⌒P reprezintă ligandul bidentat $(C_6H_5)_2P$-CH_2-$CH_2P(C_6H_5)_2$.

Interacțiunea combinației complexe ML_n cu molecula XY determină în primul rînd o redistribuire a electronilor în orbitalii moleculari; totodată are loc un transfer de electroni, mai mult sau mai puțin pronunțat, de la ionul metalic la noii liganzi, transfer care determină creșterea stării de oxidare a metalului.

În figura 12.48 este indicată interacțiunea orbitalilor implicați în reacția $[Ir(P⌒P)_2]^+ + H_2 \rightarrow [Ir(P⌒P)_2H_2]^+$. Slăbirea legăturii H—H poate fi cauzată de amestecarea orbitalului ocupat d_{xz} al iridiului cu orbi-

talul de antilegătură, vacant, al moleculei de hidrogen (σ^*) dar şi de amestecarea orbitalului de legătură σ, al moleculei de H_2 cu un orbital vacant, $6p_z$, al iridiului.

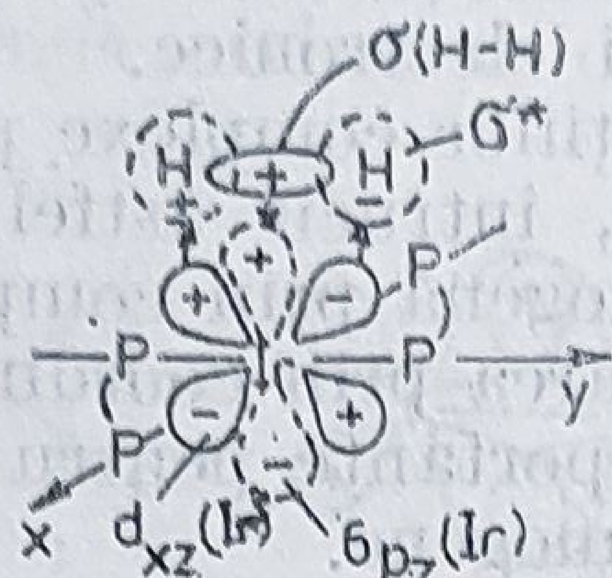
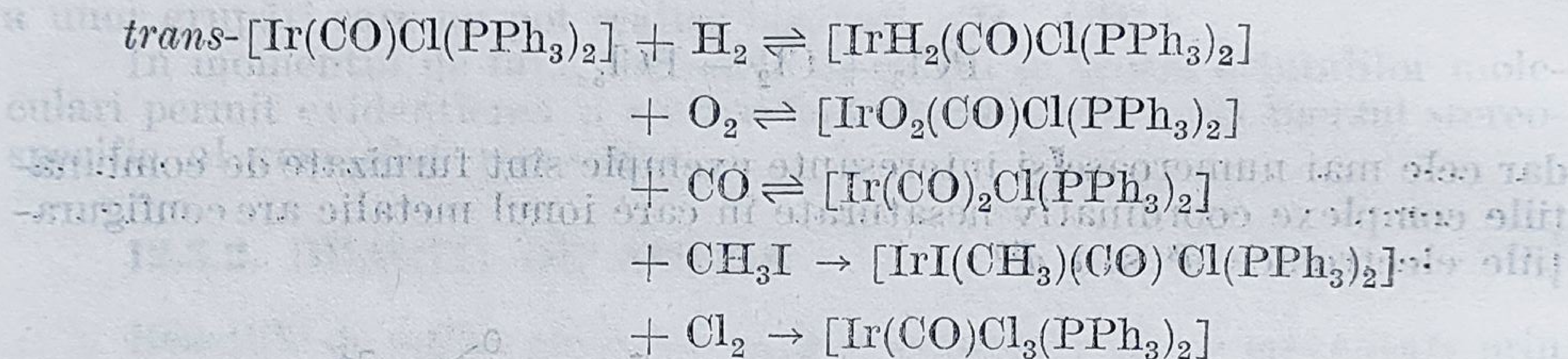


Figura 12.48. — Interacţiunea orbitalilor moleculei de hidrogen cu orbitalii iridiului(I) în procesul de adiţie oxidativă.

În mod asemănător poate fi descrisă şi interacţiunea combinaţiei complexe respective cu molecula de oxigen, cu precizarea că, în acest caz, un rol important îl au orbitalii π (de legătură şi de antilegătură). Lungimea legăturii O—O în aductul $[Ir(P \frown P)O_2]^+$ este mai mare decît în oxigenul molecular, fapt care se poate explica printr-un transfer de densitate electronică în orbitalul π^* al moleculei O_2. Dacă electronii din orbitalul d_{xz} al ionului metalic sînt transferaţi complet ligandului, atunci atomul de iridiu este considerat în stare de oxidare III.

O altă combinaţie complexă a iridiului care participă la numeroase reacţii de adiţie este compusul lui Vaska, *trans*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$:



$$\textit{trans-}[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [IrH_2(CO)Cl(PPh_3)_2]$$
$$+ O_2 \rightleftharpoons [IrO_2(CO)Cl(PPh_3)_2]$$
$$+ CO \rightleftharpoons [Ir(CO)_2Cl(PPh_3)_2]$$
$$+ CH_3I \rightarrow [IrI(CH_3)(CO)Cl(PPh_3)_2]$$
$$+ Cl_2 \rightarrow [Ir(CO)Cl_3(PPh_3)_2]$$

Compuşii analogi ai rodiului, $[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ şi $[Rh(P \frown P)_2]Cl$, participă la reacţii de adiţie de tipul celor de mai sus, dar sînt în general mai puţin reactivi decît cei ai iridiului.

O altă combinaţie a rodiului deosebit de activă în reacţii de tipul celor de mai sus este $[RhCl(PPh_3)_3]$. Reactivitatea mare a acestei combinaţii a fost pusă şi pe seama faptului că, în soluţie (benzen, cloroform), este practic complet disociată, cu formarea speciilor $[RhCl(PPh_3)_2]$, coordinativ nesaturate.

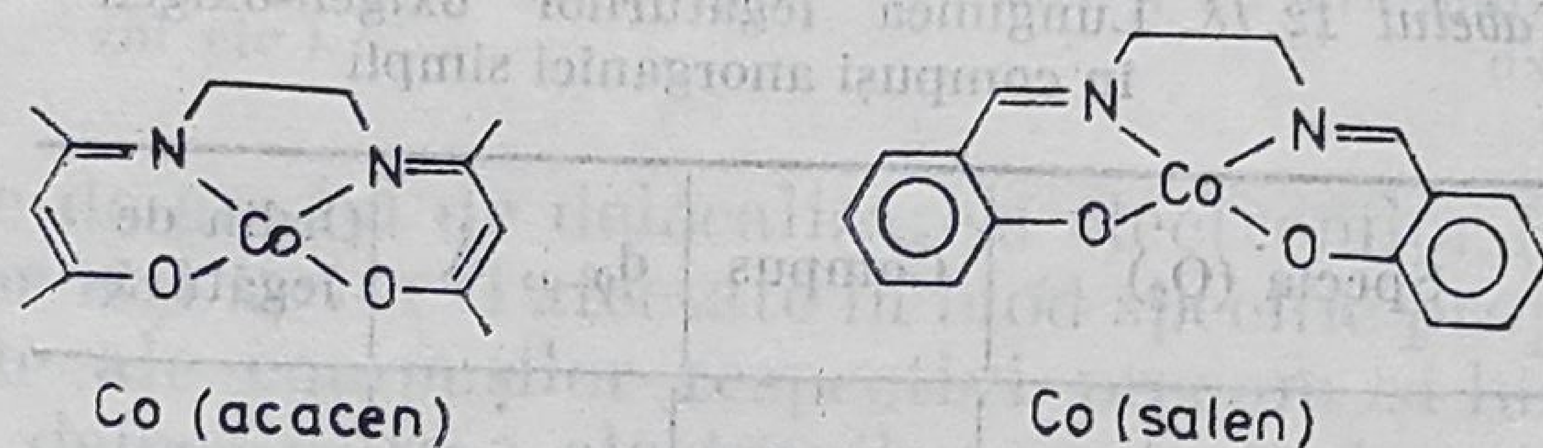
Referitor la reacţia de adiţie a hidrogenului molecular, s-a observat că acesta se adiţionează la combinaţiile complexe în care ionul metalic are configuraţia d^8 dar nu se adiţionează la combinaţiile complexe în care ionul metalic are configuraţia d^{10}. Această comportare a fost interpretată ca o dovadă în sprijinul ipotezei că reacţia are loc prin interacţiunea orbitalului de legătură al moleculei H—H cu un orbital d vacant al metalului; nivelul d complet ocupat cu electroni exclude o asemenea interacţiune.

Studiul intensiv al reacţiilor de adiţie ale combinaţiilor complexe a fundamentat sau iniţiat cîteva direcţii de cercetare importante: cataliza omogenă prin combinaţii complexe, activarea moleculelor mici prin coordinare, separarea unui anumit component dintr-un amestec de gaze. Deşi, prin natura şi diversitatea compuşilor sintetizaţi şi utilizaţi, fiecare din domeniile de mai sus a căpătat o individualitate proprie, ele au totuşi

o origine comună reprezentată de reacțiile compușilor rodiului și iridiului amintite mai sus. Într-adevăr, combinațiile complexe $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ $[RhCl(PPh_3)_3]$ nu au numai proprietatea de a adiționa o serie de molecule mici; ele au, de asemenea, remarcabile proprietăți catalitice în reacții de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate.

Explicația acestei comportări a combinațiilor complexe menționate și, de altfel, a multor altora studiate ulterior constă în faptul că, prin coordinare, are loc și o activare a moleculelor adiționate. De altfel, sinteza și caracterizarea unui mare număr de combinații complexe care leagă reversibil molecule de oxigen, așa numiții transportori de oxigen, furnizează o serie de elemente importante pentru înțelegerea unor procese de oxidare în cataliza omogenă sau a mult mai complicatelor procese biochimice (v. Cap. 14).

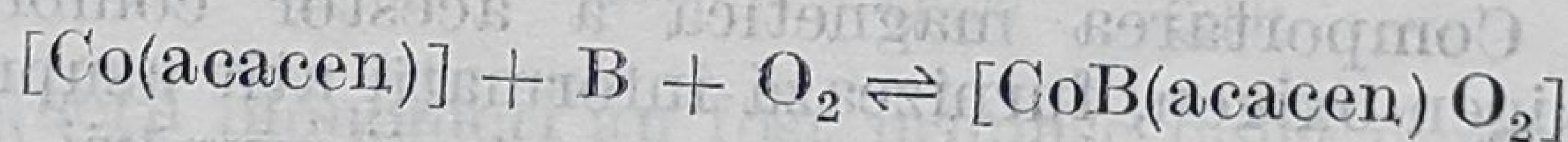
Deși proprietatea de a fixa reversibil molecula de oxigen a fost evidențiată pentru combinațiile complexe ale multor metale tranziționale (vanadiu, mangan, fier, cupru, iridiu, rodiu, paladiu, platină) studiile cele mai numeroase sînt consacrate combinațiilor complexe ale cobaltului(II), ale căror reprezentanți tipici sînt [Co(acacen)] și [Co(salen)], unde acacen și salen sînt liganzi rezultați prin condensarea etilendiaminei cu acetilacetona, respectiv cu aldehida salicilică:



Co (acacen) Co (salen)

Din datele existente s-a desprins concluzia ca aducții cu oxigen ai celor două combinații complexe aparțin la două tipuri structurale diferite: unul în care raportul cobalt : oxigen este 1 : 1 și altul în care raprtul respectiv este 2 : 1. Acest al doilea tip de combinații reprezintă specii dimere cu molecula de oxigen în punte.

Prin reacția combinației [Co(acacen)] cu oxigenul, în solvenți neapoși și în prezența unei baze, B, se obțin aducți de tip monomer:

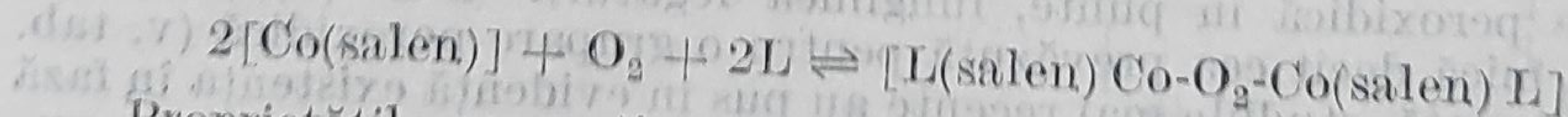


$$[Co(acacen)] + B + O_2 \rightleftharpoons [CoB(acacen)\,O_2]$$

Baza B poate fi piridină, derivați ai piridinei, imidazol, dimetilformamidă etc.

Absorbția oxigenului este reversibilă: prin agitarea soluțiilor în vid are loc procesul de deoxigenare. Aducții cu oxigen de acest tip pot fi izolați și în stare solidă. Temperatura la care are loc descompunerea lor în fază solidă, cu eliberarea moleculei de oxigen, depinde de natura bazei B.

Din categoria aducților dimeri, cel mai cunoscut compus se obține prin reacția [Co(salen)] cu O_2 în solvenți aprotici, L (L = dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, piridină):



$$2[Co(salen)] + O_2 + 2L \rightleftharpoons [L(salen)\,Co\text{-}O_2\text{-}Co(salen)\,L]$$

Proprietățile magnetice și spectrale ale aducților cu oxigen ca și reversibilitatea fixării moleculei de oxigen au ridicat problema interpretării acestor proprietăți și, în primul rînd, a naturii legăturii metal-O_2.

Din punct de vedere geometric, aducţii cu oxigen ai combinaţiilor complexe aparţin următoarele tipuri structurale (fig. 12.49) : a) dimeri cu punte -O-O- ; b) monomeri asimetrici ; c) monomeri simetrici.

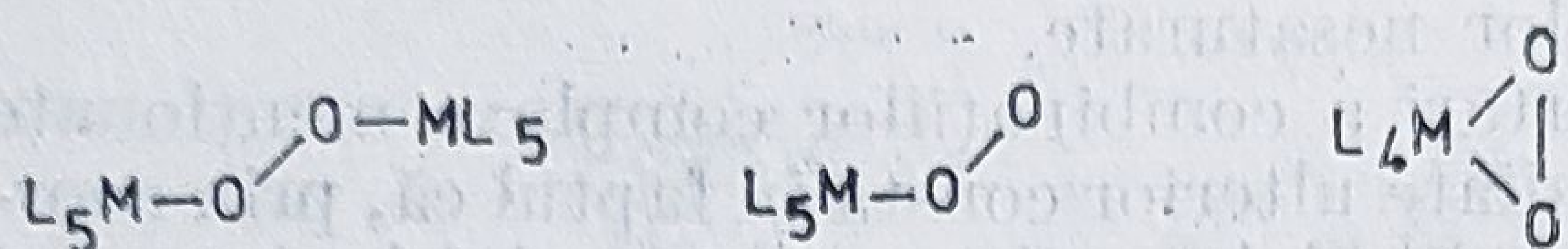


Figura 12.49. — Modurile de legare ale moleculei de oxigen în aducţi.

Dacă asupra stereochimiei aducţilor respectivi se pot obţine, în principiu, informaţii directe prin difracţia de raze X, elucidarea structurii lor electronice, în special la nivelul legăturii metal-O_2, este mult mai dificilă, necesitînd corelarea a numeroase date obţinute prin diferite tehnici experimentale (măsurători magnetice, spectre electronice şi de vibraţie, spectroscopie Mössbauer, atunci cînd sînt implicaţi ioni metalici care pot prezenta efectul Mössbauer). Astfel de date sînt interpretate ţinînd seama şi de lungimea legăturii oxigen-oxigen în aducţii respectivi. În acest sens este utilă cunoaşterea valorilor tipice ale distanţelor oxigen-oxigen în cîţiva compuşi (tab. 12.18).

Tabelul 12.18. Lungimea legăturilor oxigen-oxigen în compuşi anorganici simpli

Specia (O_2)	Compus	d_{O-O}, Å	Ordin de legătură
O_2^+ (dioxigenil)	$O_2[PtF_6]$	1,12	2,5
O_2	O_2	1,21	2
O_2^- (superoxid)	KO_2	1,28	1,5
O_2^{2-} (peroxid)	H_2O_2	1,49	1

Combinaţiile complexe transportori de oxigen ale cobaltului cu o structură dimeră se caracterizează printr-un paramagnetism slab sau sînt diamagnetice. Comportarea magnetică a acestor combinaţii, corelată cu distanţa oxigen-oxigen, furnizează informaţii atît asupra naturii legăturii metal-oxigen cît şi, implicit, asupra naturii grupării (O_2) din punte : o specia diamagnetică presupune prezenţa a doi ioni de cobalt(III) legaţi de o punte peroxidică (O_2^{2-}) : Co(III)-O_2^{2-}-Co(III) ; paramagnetismul slab este asociat prezenţei unei punţi superoxo (O_2^-) : Co(III)-O_2^--Co(II). În realitate, pentru aducţii cu structură dimeră informaţiile obţinute prin diferite tehnici experimentale sugerează de cele mai multe ori că tipurile structurale prezentate mai sus corespund unor situaţii limită. Astfel, pentru aductul $[Co(salen)]_2O_2(DMF)_2$ (unde prin DMF s-a desemnat dimetilformamida, solvent ale cărui molecule sînt legate în a 6-a poziţie de coordinare la ionii de cobalt) deşi comportarea diamagnetică ar indica o grupare peroxidică în punte, lungimea legăturii O-O (1,35 Å) este mult mai mică decît cea prevăzută pentru o grupare peroxidică (v. tab. 12.18). Totodată, studiile mai recente au pus în evidenţă existenţa în fază solidă şi a aducţilor de tip 1 : 1, Co(salen)O_2. În figura 12.50 sînt reprezentate cele două tipuri structurale caracteristice pentru aducţii cu oxigen ai combinaţiilor complexe ale cobaltului cu baze Schiff.

Natura grupării O-O din punte (peroxo- superoxo) depinde de tipul (σ sau π) și intensitatea relativă a interacțiunilor orbitalilor metalului cu cei ai oxigenului. În figura 12.51 s-a reprezentat un astfel de model pentru aducții cu structură dimeră, în care se evidențiază formarea legăturilor $\sigma O_2 \rightarrow Co$ și a legăturilor π $Co \rightarrow O_2$ (B. Jezowska-Trzebiatowska).

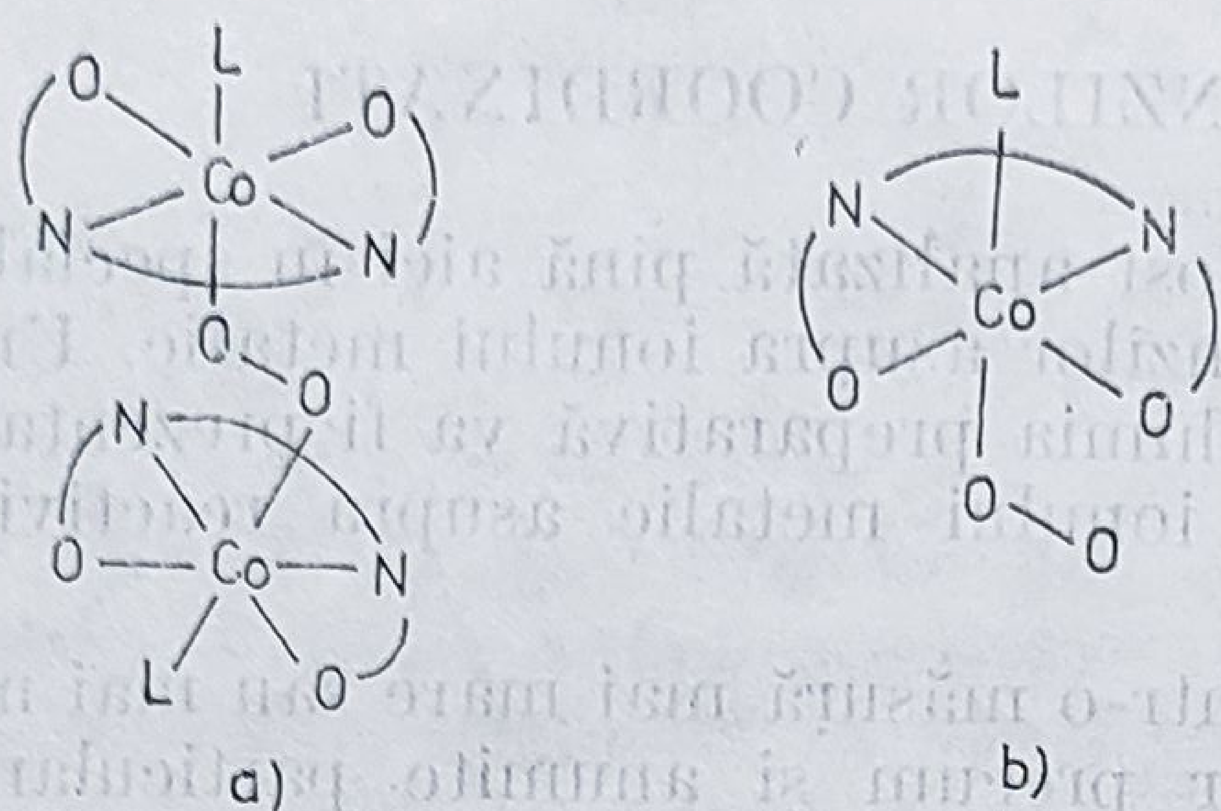


Figura 12.50. — Formulele structurale ale aducților cu O_2 ai combinațiilor complexe ale cobaltului cu liganzi baze Schiff: a) aducți 2 : 1, b) aducți 1 : 1 (L reprezintă o moleculă a solventului sau a unui alt ligand: pridina, imidazol etc.).

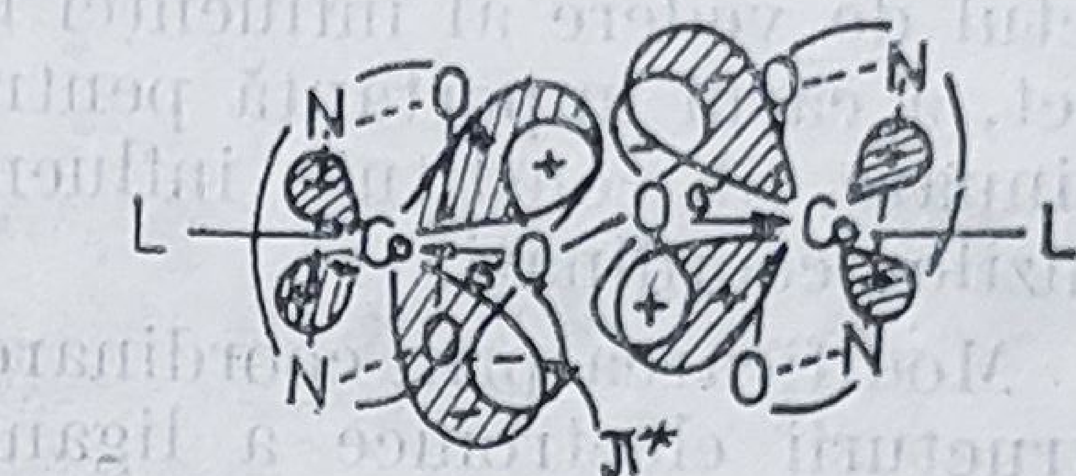
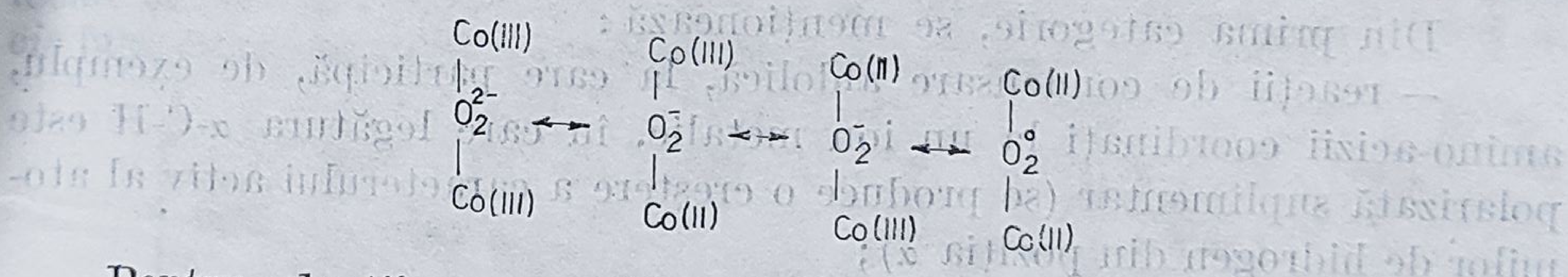


Figura 12.51. — Formarea legăturilor σ și π în aducți cu O_2 cu structură dimeră (s-au reprezentat hașurat orbitalii *d* ocupați cu electroni care formează legături π cu orbitalul π^* al moleculei de oxigen).

În funcție de gradul de delocalizare a electronilor implicați în realizarea legăturilor σ și π, vor fi afectate în mod specific proprietățile magnetice și spectrale ale compușilor respectivi precum și lungimea legăturii O-O. Această delocalizare a electronilor poate fi descrisă și în termenii teoriei rezonanței, potrivit căreia configurația electronică fundamentală a fragmentului $Co(O_2)Co$ în aducții dimeri este descrisă de structurile limită:



Pentru aducții monomeri au fost propuse două modele de realizare a legăturilor metal-O_2: cu structură simetrică (J. S. Griffith) și cu structură asimetrică (L. Pauling), ambele ilustrate în figura 12.52. Primu

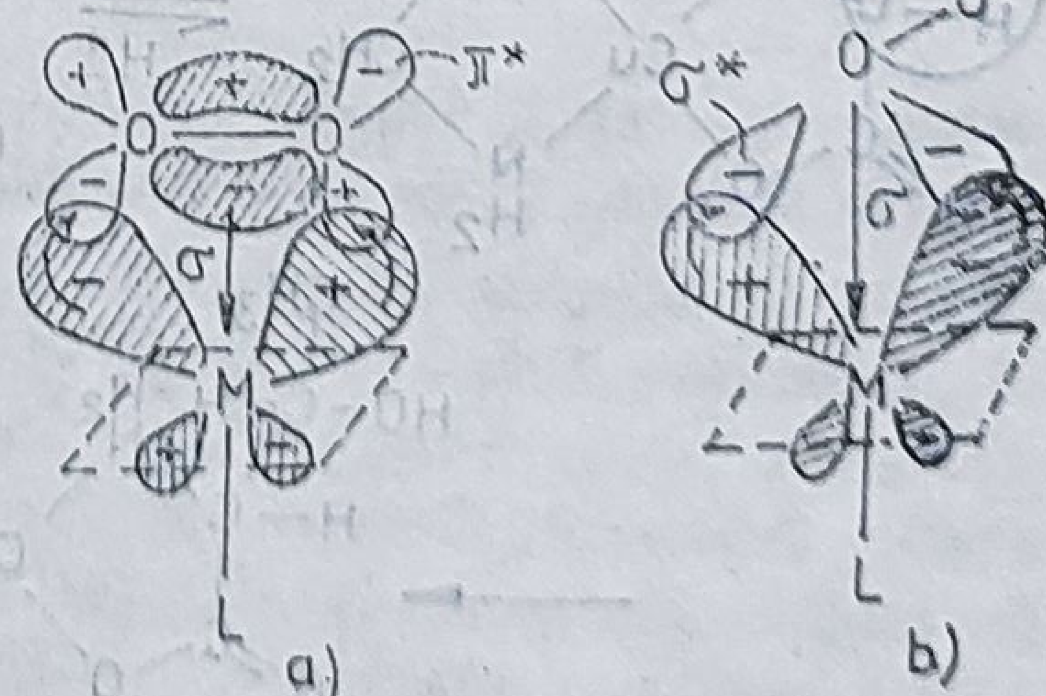


Figura 12.52. — Schema interacțiunilor σ și π în aducții monomeri a) cu structură simetrică; b) cu structură asimetrică (s-au reprezentat hașurat orbitalii ocupați cu electroni).

tip structural a fost evidențiat, de exemplu, pentru aductul compusului lui Vaska cu O_2, $[IrO_2(CO)Cl(PPh_3)_2]$, iar cel de al doilea în special pentru aducții cu dioxigen ai combinațiilor complexe ale cobaltului.

23 — c. 229

Studiul intensiv al combinațiilor complexe de acest tip este în măsură să furnizeze, pe de o parte, modele pentru o serie de procese biochimice complicate în care sînt implicați transportorii naturali de oxigen și, pe de altă parte, soluții pentru numeroase probleme ridicate în practică (stocarea oxigenului, purificarea gazelor, reacții de oxidare catalitică etc.).

12.5.3. REACȚII ALE LIGANZILOR COORDINAȚI

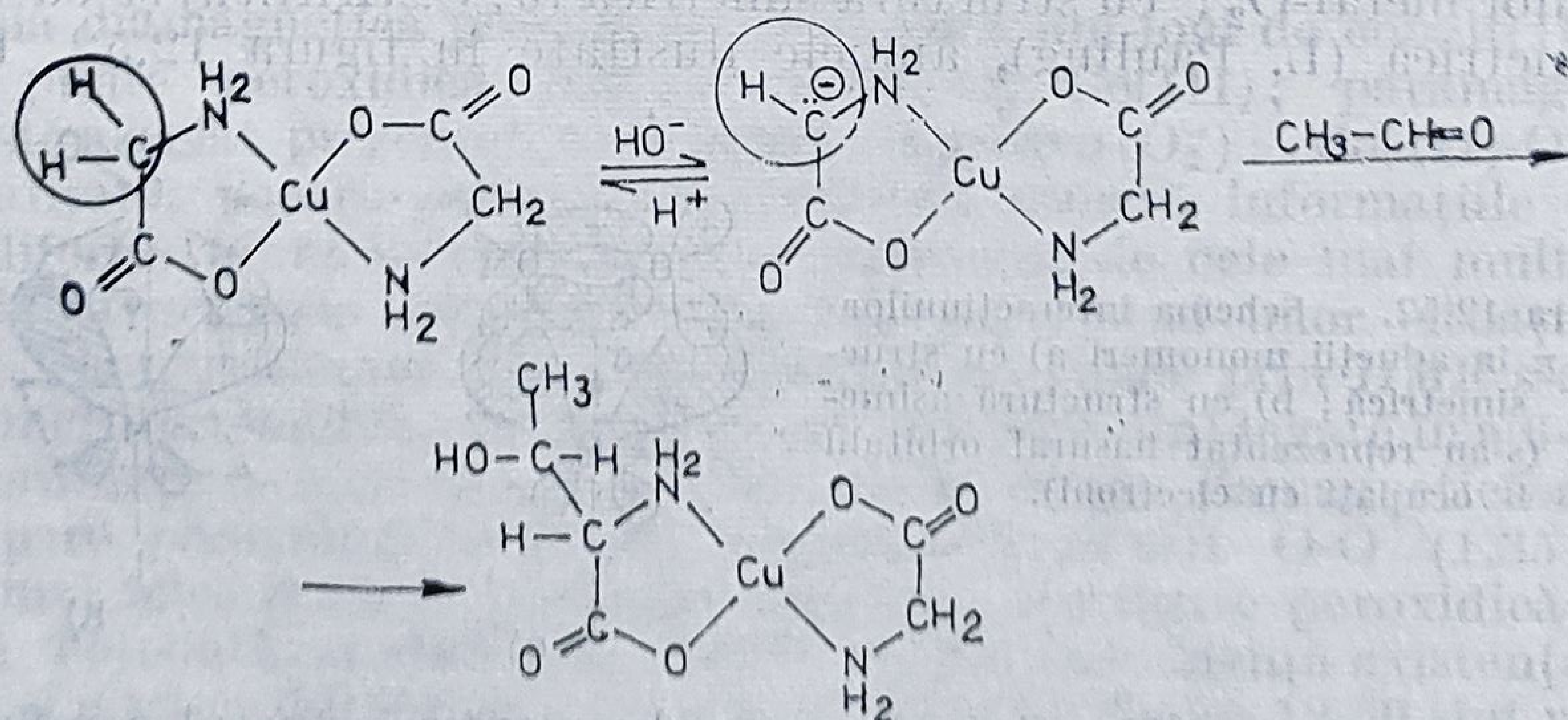
Interacțiunea metal-ligand a fost analizată pînă aici în special din punctul de vedere al influenței liganzilor asupra ionului metalic. Un alt aspect, a cărui importanță pentru chimia preparativă va fi prezentat în continuare, îl constituie influența ionului metalic asupra reactivității liganzilor coordinați.

Modificarea prin coordinare, într-o măsură mai mare sau mai mică, a structurii electronice a liganzilor precum și anumite particularități sterice impuse de formarea combinațiilor complexe constituie factorii determinanți ai reactivității chimice a liganzilor. Astfel, coordinarea poate masca o anumită reacție a liganzilor sau, dimpotrivă, poate face ca o reacție să se producă mult mai ușor; totodată, coordinarea poate fixa ligandul într-o poziție convenabilă pentru anumite reacții. Mai mult, numeroase „molecule mici" coordinate (H_2, CO, O_2, $CH_2{=}CH_2$) suferă modificări spectaculoase ale reactivității, fenomenul găsindu-și aplicabilitate în diferite procese catalitice industriale.

Reacțiile liganzilor coordinați sînt grupate, urmînd principalele cauze care le generază, în: a) reacții datorate polarizării liganzilor de către ionul metalic; b) reacții datorate așa-numitului *efect „template"** produs de ionul metalic, manifestat prin plasarea liganzilor în condiții geometrice favorabile desfășurării unei anumite reacții.

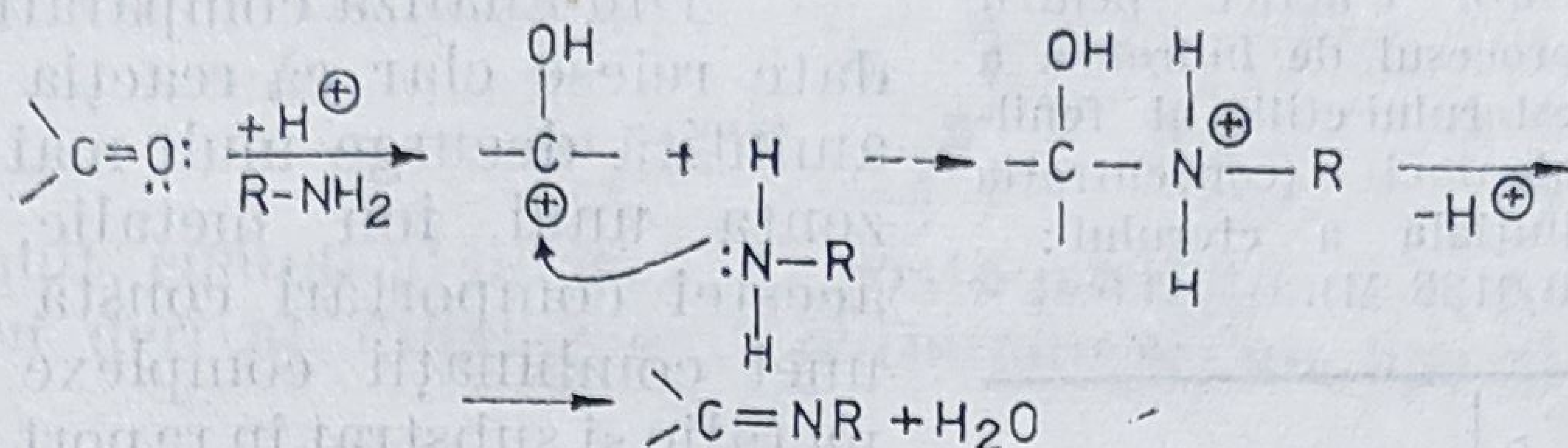
Din prima categorie, se menționează:

— reacții de condensare aldolică, la care participă, de exemplu, amino-acizii coordinați la un ion metalic, în care legătura α-C-H este polarizată suplimentar (se produce o creștere a caracterului activ al atomilor de hidrogen din poziția α);

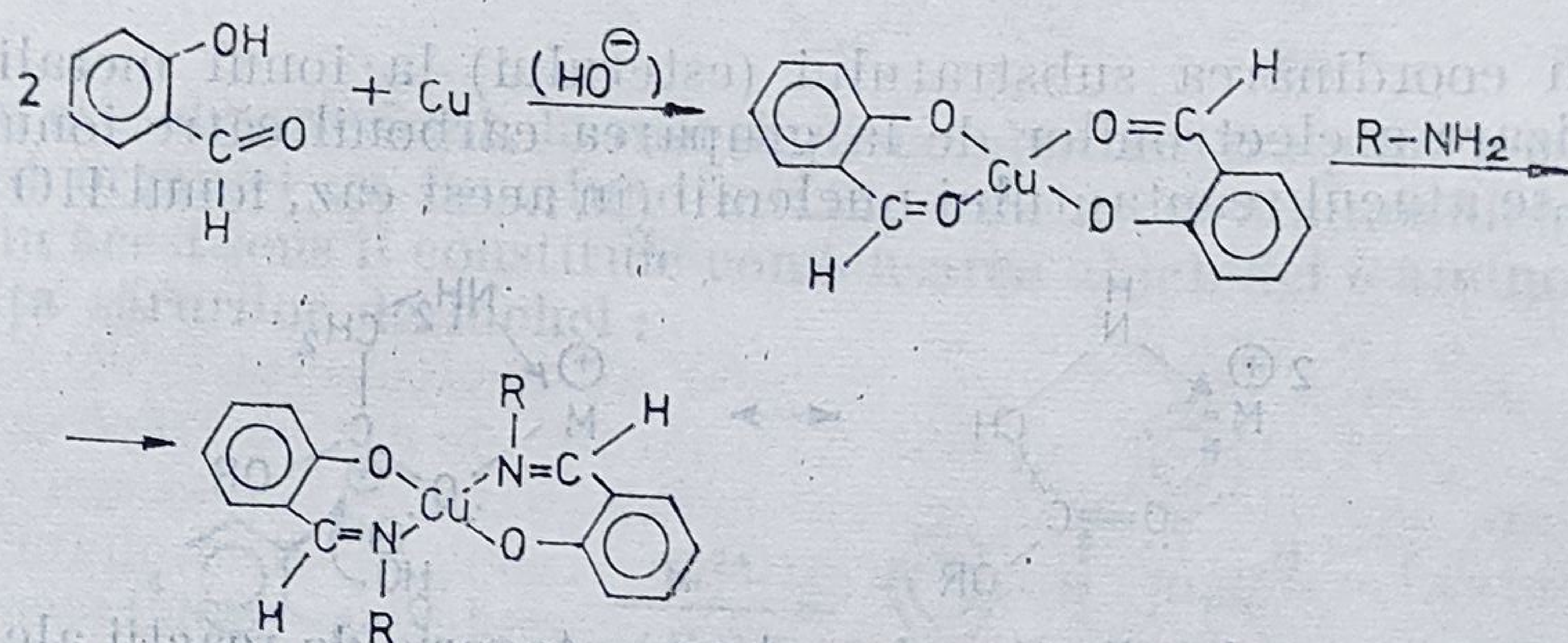


* *Template* (engl.) = matriță.

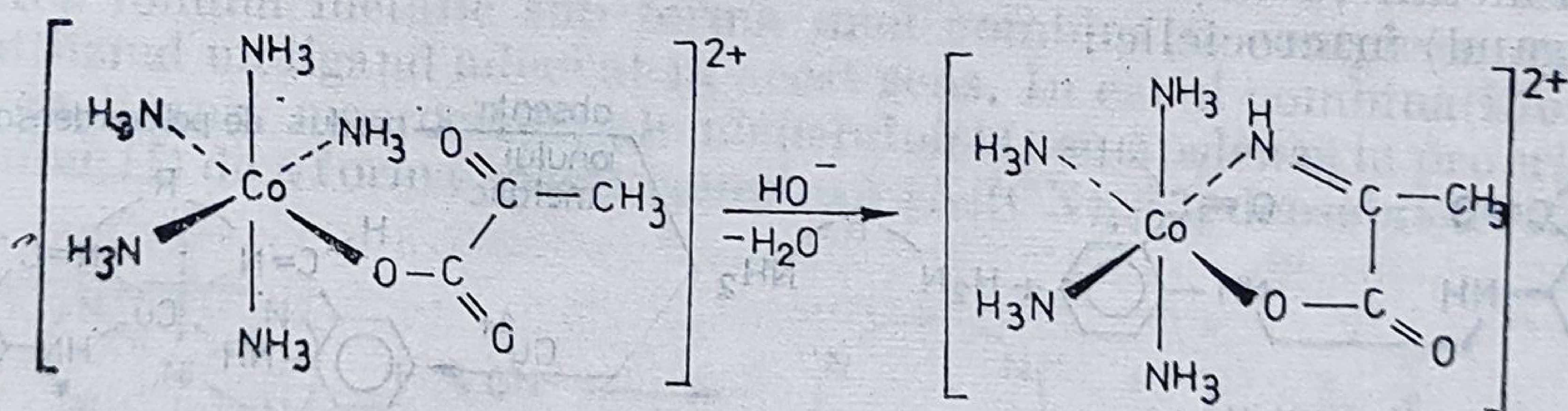
— reacţii de formare a bazelor Schiff, prin condensarea aldehidelor sau cetonelor cu aminele primare. Asemenea reacţii, bine cunoscute din studiul chimiei organice, sînt catalizate de acizi :



Reacţii de tipul celei de mai sus pot însă decurge cu uşurinţă şi în prezenţa unui ion metalic, respectiv prin condensarea aminei cu aldehide (sau cetona) coordinate la ionul metalic :

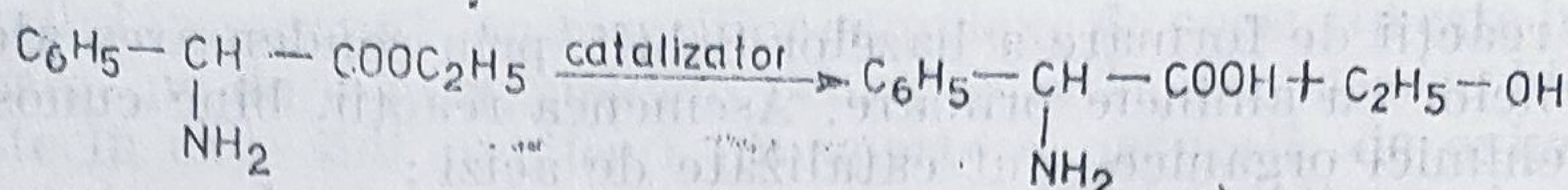


O variantă a acestui tip de reacţii o constituie condensarea unei molecule de amoniac coordinate cu gruparea carbonil a unui ligand situat în *cis* faţă de amoniac (Harrowfield, Sargeson, 1974) :



Importanţa reacţiilor descrise mai sus constă în posibilitatea remarcabilă oferită pentru sinteze a numeroase combinaţii complexe.

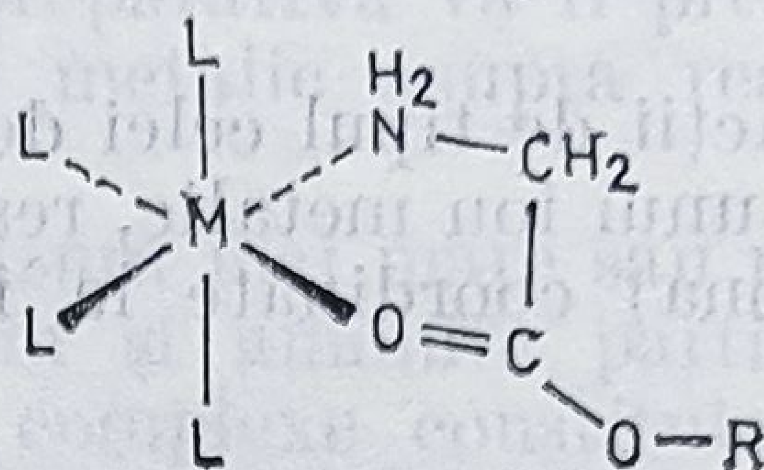
Se menţionează, de asemenea, faptul că, în ultimii 20 de ani, a fost studiat rolul ionilor metalici în procesele de hidroliză a esterilor, amidelor şi peptidelor, evidenţiindu-se labilizarea, prin coordinare, a substratului. Concluziile unor astfel de studii prezintă un interes deosebit pentru înţelegerea unor complicate procese biochimice. Astfel, s-a constatat că esterii amino-acizilor hidrolizează foarte uşor în prezenţa ionilor Cu^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, la pH neutru, cînd, în general, esterii respectivi sînt stabili faţă de hidroliză. În tabelul 12.19 sînt cuprinse datele studiului cinetic al hidrolizei esterului etilic al fenil-alaninei.



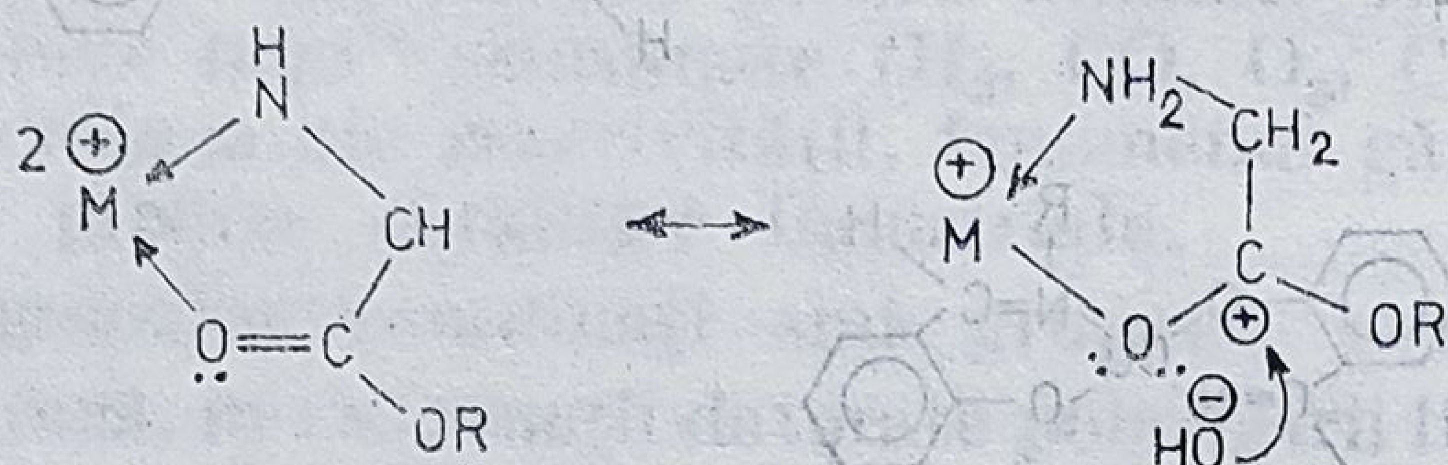
Tabelul 12.19. Date cinetice pentru procesul de hidroliză a esterului etilic al fenil-alaninei (concentrația inițială a esterului: 0,0138 M)

Catalizator	k (sec^{-1})
H^+ (pH = 2,3)	$1,46 \cdot 10^{-11}$
HO^- (pH = 7,3)	$5,8 \cdot 10^{-9}$
Cu^{2+} (0,0775 M)	$2,7 \cdot 10^{-3}$

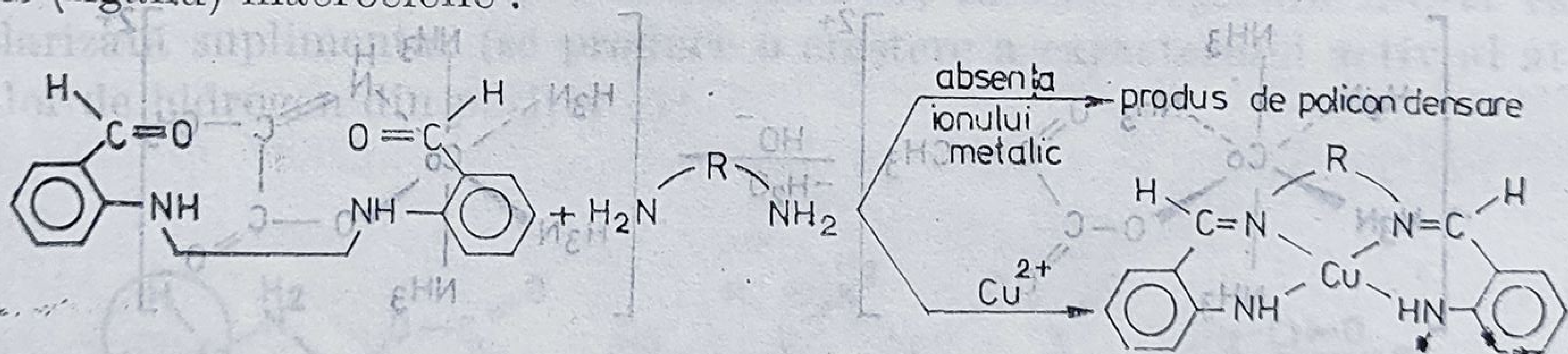
Din analiza comparativă a acestor date reiese clar că reacția de hidroliză amintită decurge mult mai ușor în prezența unui ion metalic. Explicația acestei comportări constă în formarea unei combinații complexe între ionul metalic și substrat în raport molar 1 : 1 :



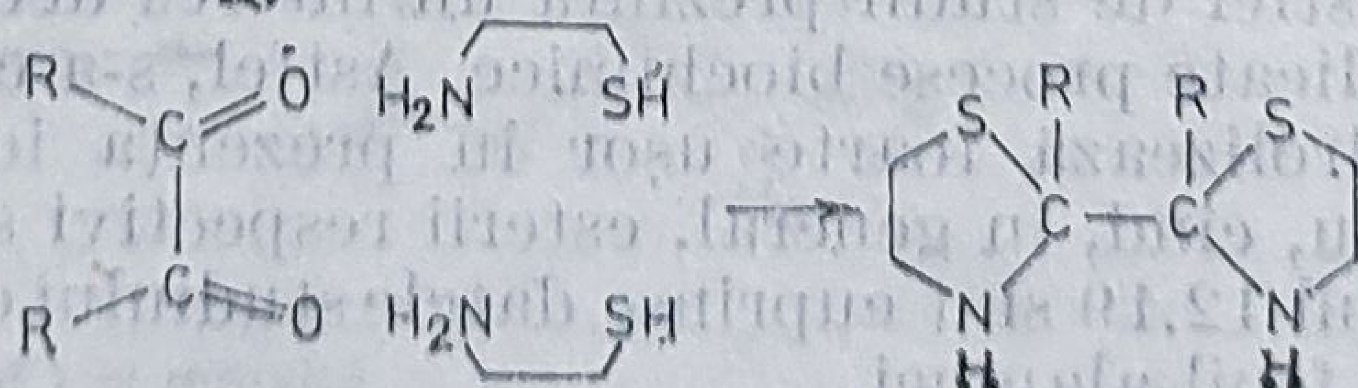
Prin coordinarea substratului (esterului) la ionul metalic are loc o delocalizare a electronilor de la gruparea carbonil către ionul metalic, ușurîndu-se atacul reactantului nucleofil (în acest caz, ionul HO^-):



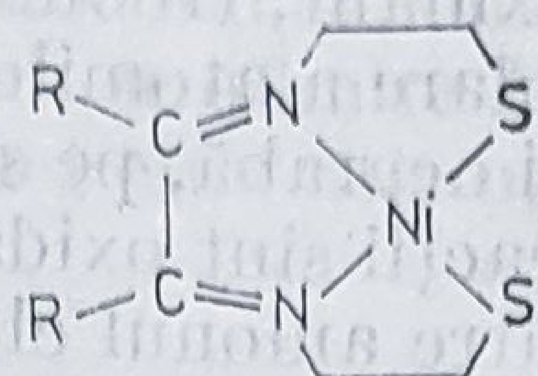
Efectul „template". Cea de a doua categorie de reacții ale liganzilor coordinați ilustrează în special rolul ionului metalic prin efectul său stereochimic: moleculele organice sînt aduse, prin coordinare, în poziții convenabile conducerii reacției pe un anumit făgaș. Mai precis, două substanțe organice bifuncționale se pot policondensa, de regulă liniar; în prezența ionului metalic, reacția de condensare ia un alt mers, conducînd la un compus (ligand) macrociclic:



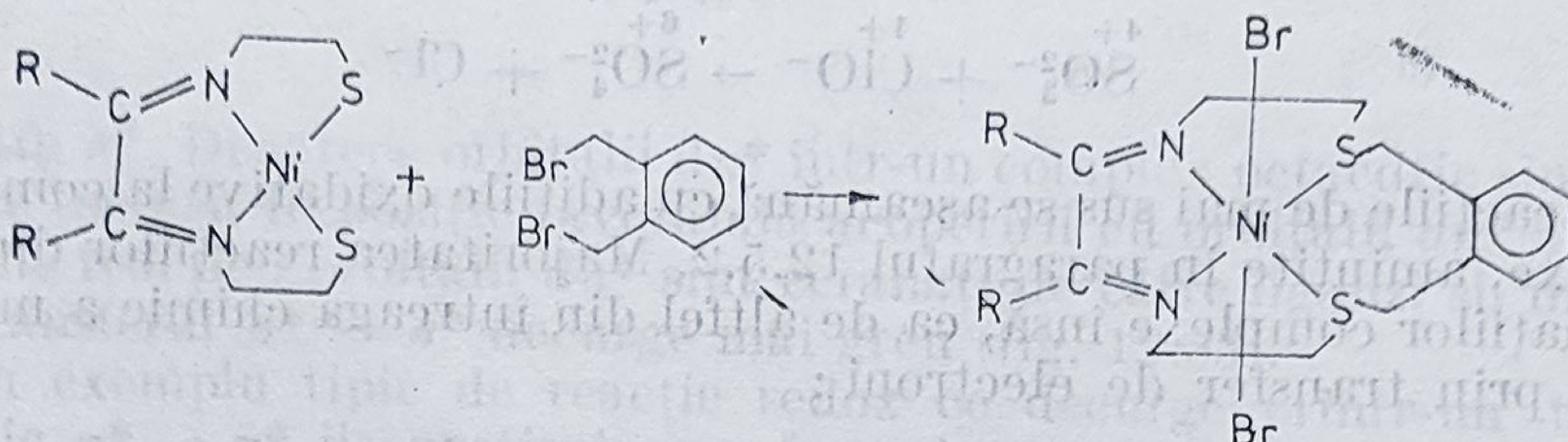
Ionul metalic se comportă, deci, ca o „matriță" (*template*) favorizînd închiderea unui ciclu. Cel mai frecvent, în asemenea reacții se utilizează drept compuși bifuncționali dicetone și diamine iar produșii de reacție pot diferi uneori fundamental, ca tip structural, de cei obținuți în absența ionului metalic. De exemplu, la condensarea unei α-dicetone cu un aminotiol se obține, ca produs principal de reacție, o tiazolină:



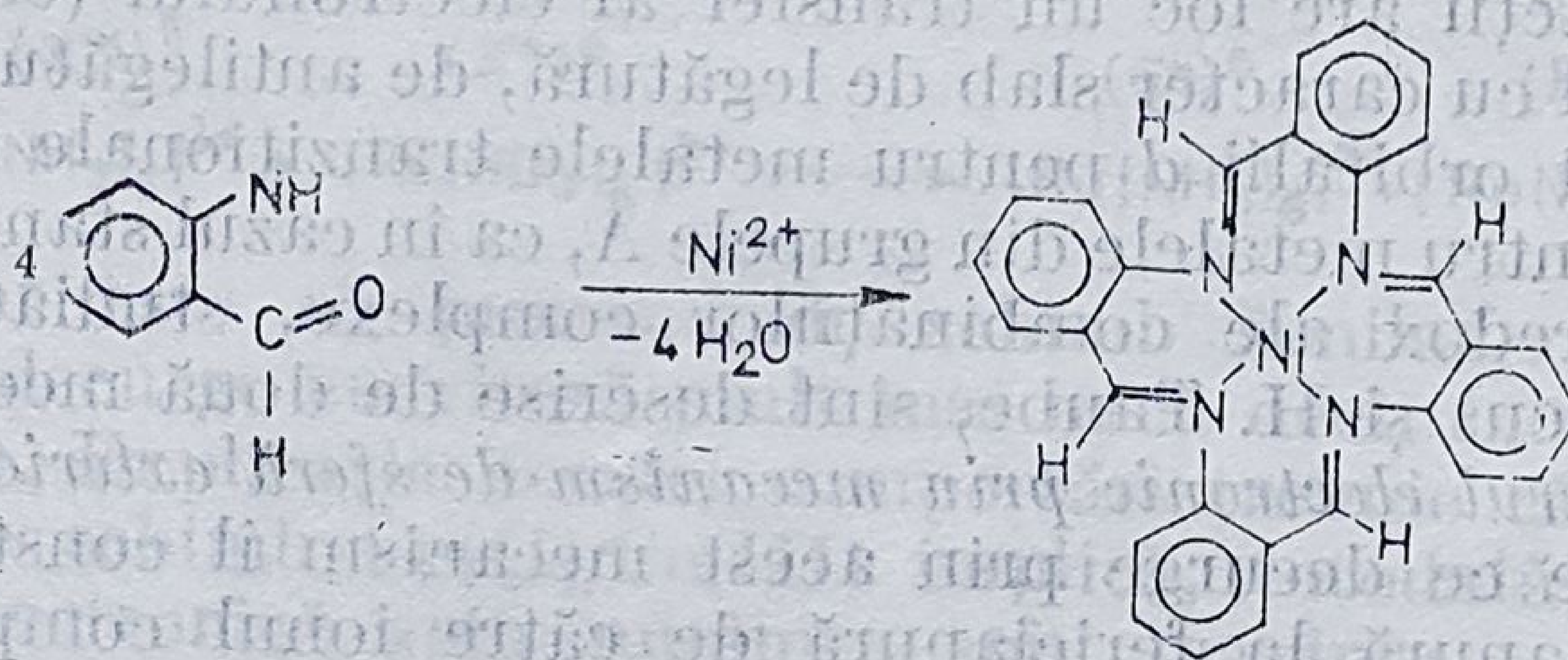
Dacă însă reacția este condusă în prezența acetatului de nichel (II), se obține un ligand chelat tetradentat (MC. Thompson, D. H. Busch, 1964):



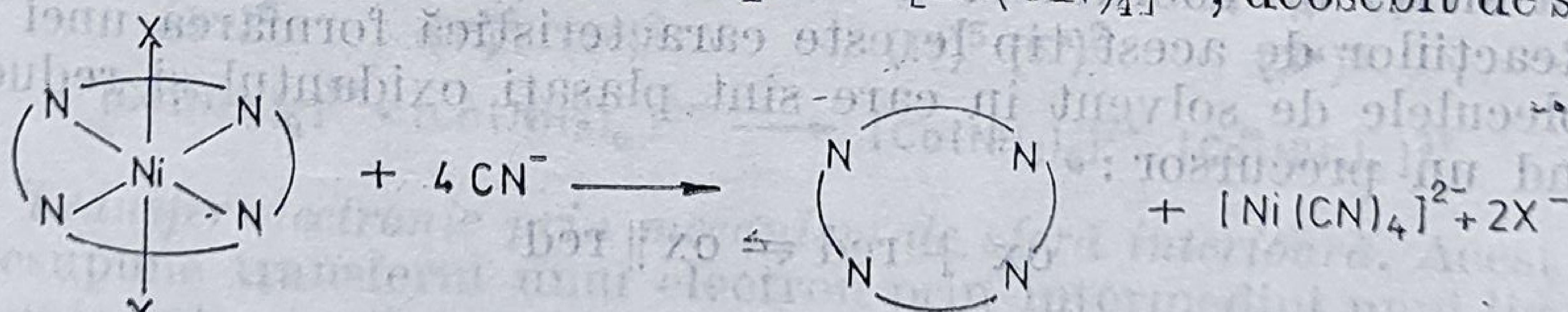
Mai mult, compusul de mai sus poate participa la o condensare ulterioară cu un derivat dihalogenat, obținîndu-se un ligand macrociclic:



Cum este de prevăzut, la reacții de condensare *template* pot participa și compuși organici cu funcțiune mixtă, cum ar fi aminoaldehidele. Un exemplu în acest sens îl constituie condensarea aldehidei *o*-amino-benzoice în prezența sărurilor de nichel:



Dacă interesează izolarea ligandului macrociclic, este necesară scoaterea ionului metalic sub forma unei combinații complexe mai stabile, utilizînd un ligand adecvat în acest sens. În cazul combinațiilor complexe cu liganzi macrociclici ale nichelului(II) se apelează la proprietatea nichelului(II) de a forma specia complexă $[Ni(CN)_4]^{2-}$, deosebit de stabilă:

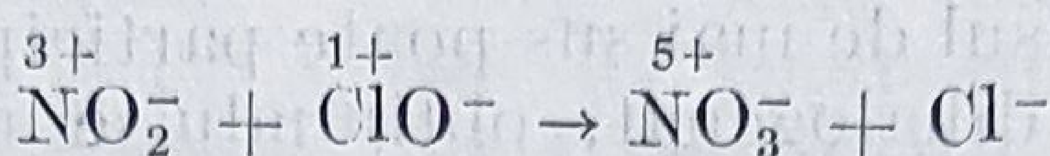


Prin implicațiile majore în chimia preparativă, în biochimie ca și în chimia teoretică, în ultima vreme, reacțiile de tipul celor prezentate mai sus sînt studiate intensiv.

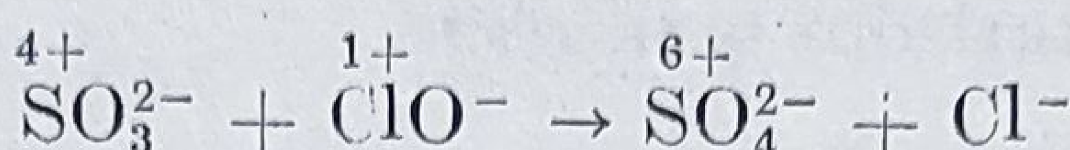
12.5.4. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

Reacțiile ce decurg cu modificarea stării de oxidare a atomilor, așa-numitele reacții de oxido-reducere sau redox, reprezintă unul din cele mai importante capitole ale chimiei anorganice. Aceste reacții constituie,

în același timp, aproape întreaga bază de fapte experimentale a electrochimiei. Deși în accepțiunea curentă reacțiile redox presupun un transfer de electroni de la reducător la oxidant, trebuie precizat că există și reacții în care modificarea stării de oxidare a atomilor nu poate fi pusă pe seama unui transfer de electroni ci, mai degrabă, pe seama unui transfer de atom. Exemplele clasice de astfel de reacții sînt oxidarea ionului azotit la azotat și a ionului sulfit la sulfat de către anionul clorit* :

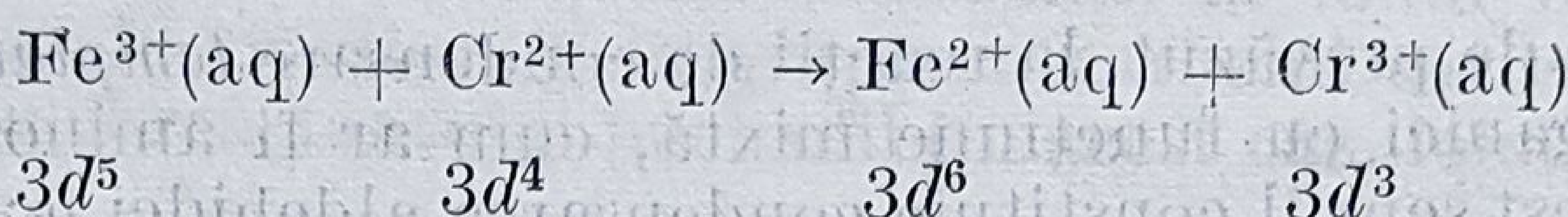


$$\overset{3+}{N}O_2^- + \overset{1+}{Cl}O^- \rightarrow \overset{5+}{N}O_3^- + Cl^-$$



$$\overset{4+}{S}O_3^{2-} + \overset{1+}{Cl}O^- \rightarrow \overset{6+}{S}O_4^{2-} + Cl^-$$

Reacțiile de mai sus se aseamănă cu adițiile oxidative la combinațiile complexe, amintite în paragraful 12.5.2. Majoritatea reacțiilor din chimia combinațiilor complexe însă, ca de altfel din întreaga chimie a metalelor, decurg prin transfer de electroni :

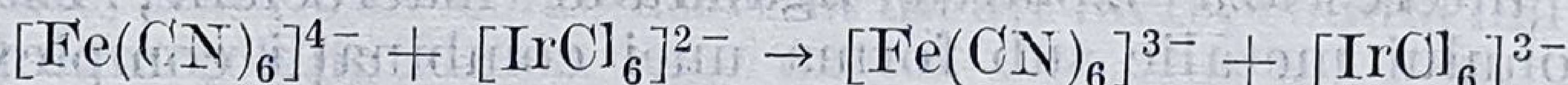


$$\underset{3d^5}{Fe^{3+}(aq)} + \underset{3d^4}{Cr^{2+}(aq)} \rightarrow \underset{3d^6}{Fe^{2+}(aq)} + \underset{3d^3}{Cr^{3+}(aq)}$$

În asemenea reacții are loc un transfer al electronului (electronilor) din și într-un orbital cu caracter slab de legătură, de antilegătură sau de nelegătură (cum sînt orbitalii d pentru metalele tranziționale sau orbitalul s de nelegătură pentru metalele din grupele A, ca în cazul staniului divalent).

Reacțiile redox ale combinațiilor complexe, studiate intensiv de către R. A. Marcus și H. Taube, sînt descrise de două mecanisme :

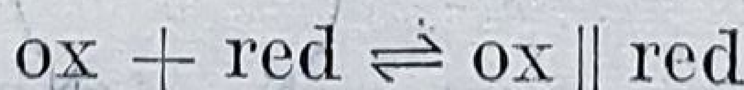
a) *Transferul electronic prin mecanism de sferă exterioară.* Exemplul clasic de reacție ce decurge prin acest mecanism îl constituie oxidarea anionului ferocianură la fericianură de către ionul complex $[IrCl_6]^{2-}$:



$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}$$

Specific pentru acest mecanism este faptul că reducătorul rămîne în afara sferei de coordinare a oxidantului (și invers).

Reacțiilor de acest tip le este caracteristică formarea unei „cuști" din moleculele de solvent în care sînt plasați oxidantul și reducătorul, rezultînd un precursor :



$$ox + red \rightleftharpoons ox \| red$$

În etapele următoare au loc activarea precursorului și transferul electronului precum și disocierea în produșii de reacție :



$$ox \| red \rightleftharpoons {}^{-}ox \| red^{+}$$



$${}^{-}ox \| red^{+} \rightleftharpoons ox^{-} + red^{+}$$

---

* În prima reacție, de exemplu, schimbarea stării de oxidare a atomului de azot este pusă pe seama faptului că electronii din orbitalul de nelegătură (electronii neparticipanți), de la atomul de azot sînt plasați într-un orbital de legătură în ionul azotat prin formarea legăturii coordinative de tip σ N—O.

Un factor deosebit de important și determinant pentru viteza etapei ce decurge cu transferul electronului îl constituie natura, σ^* sau π^*, a orbitalilor moleculari ai donorului (agentul reducător) și ai acceptorului (agentul oxidant). În general, se admite faptul că transferul unui electron decurge mult mai ușor atunci cînd atît orbitalul donor cît și cel acceptor

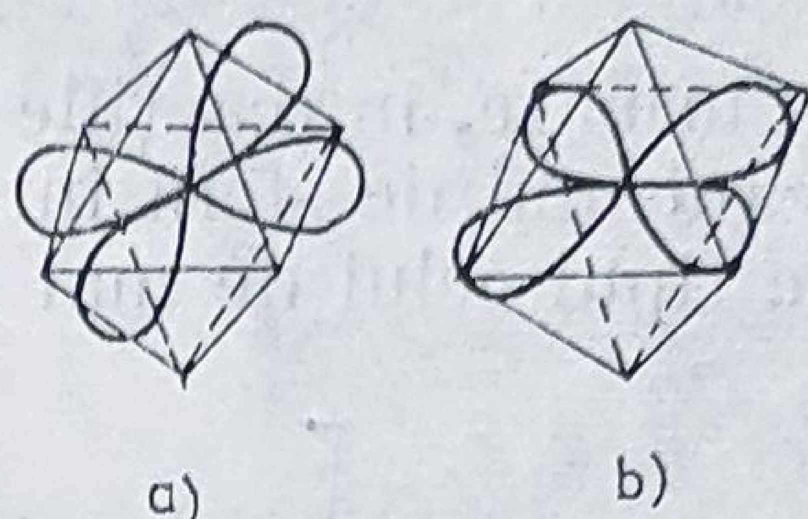
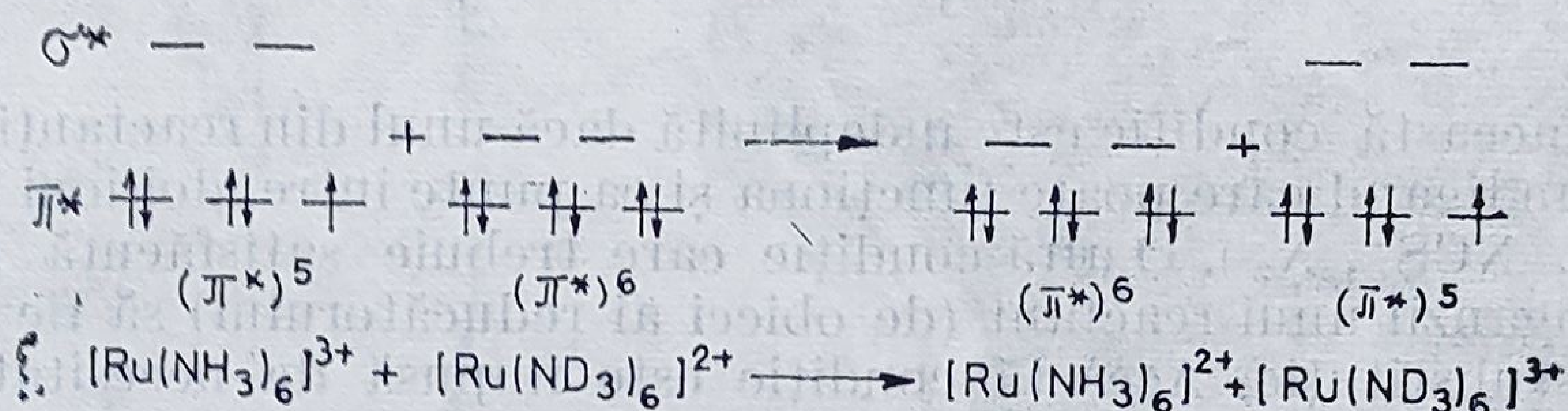


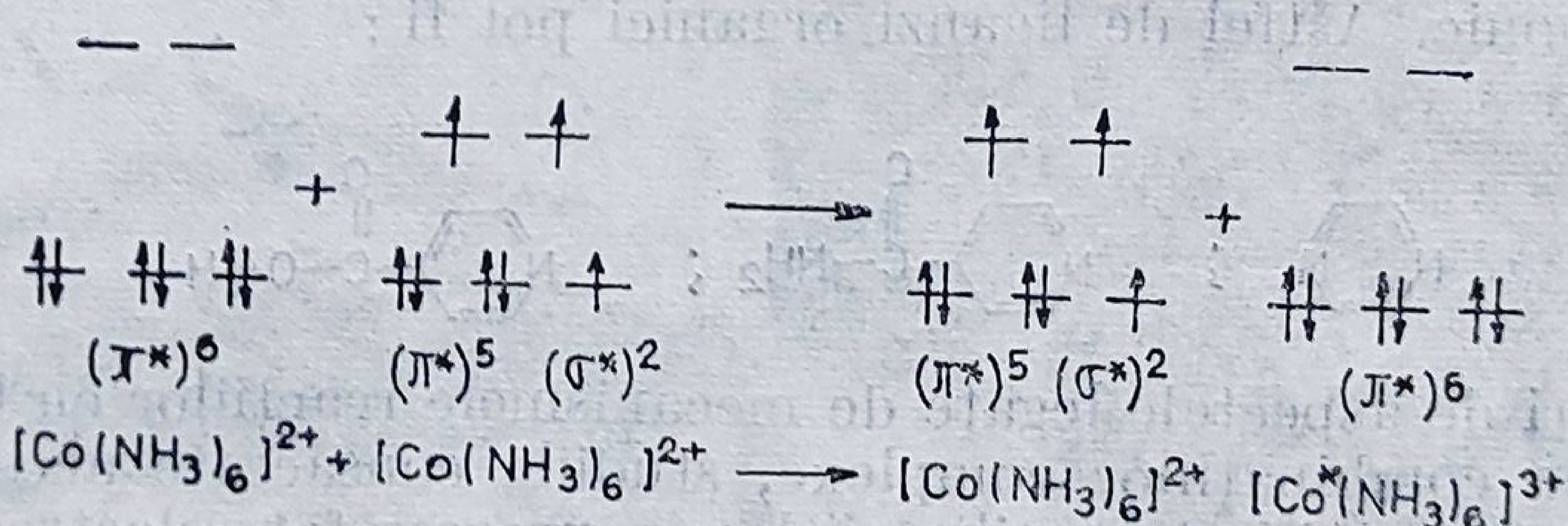
Figura 12.53. — Orientarea orbitalilor de antilegătură în combinațiile complexe cu structură octaedrică : a) orbitalul π^* (d_{xy}) ; b) orbitalul σ^* ($d_{x^2-y^2}$).

sînt de tip π^*. Deoarece orbitalii $d\pi^*$ într-un complex octaedric sînt orientați între liganzi, în poziție favorabilă acoperirii cu orbitalii $d\pi^*$ ai partenerului de reacție : orbitalii $d\sigma^*$ sînt ecranați de către liganzi și, în consecință, transferul $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ decurge mai greu (fig. 12.53).

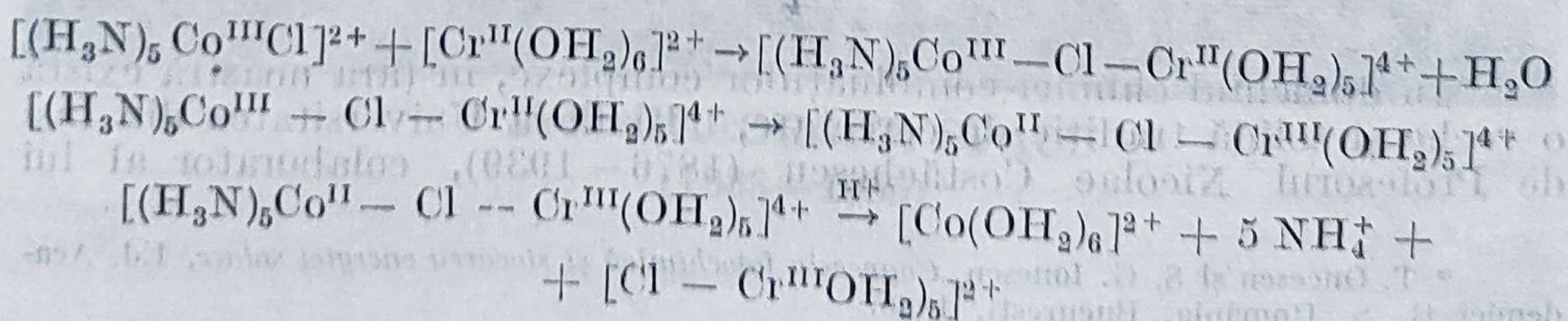
Un exemplu tipic de reacție redox ce decurge printr-un transfer electronic $\pi^* \rightarrow \pi^*$ îl constituie cea formulată mai jos :



Interesant este că procesul de schimb similar, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$/ $[Co(NH_3)_2]^{3+}$, decurge cu viteză mult mai mică decît în cazul sistemului Ru(II)/Ru(III). Explicația acestei comportări trebuie căutată în faptul că procesul de schimb Co(II)/Co(III) implică, totodată, modificări de configurație electronică spin minim — spin maxim :



b) *Transfer electronic prin mecanism de sferă interioară.* Acest mecanism presupune transferul unui electron prin intermediul unui ligand cu rol de punte între ionii metalici implicați. Din numărul imens de reacții ce decurg prin acest mecanism se va analiza pentru început exemplul clasic al reducerii cloro-pentaminei de Co(III) de către hexahidratul cromului(II) (H. Taube) :

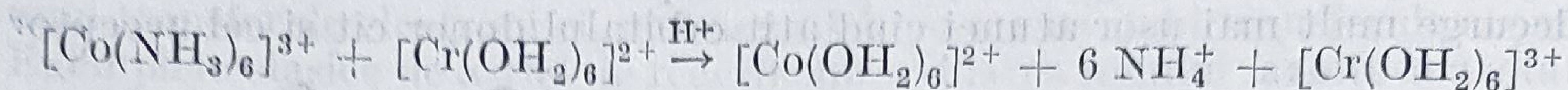


$$[(H_3N)_5Co^{III}Cl]^{2+} + [Cr^{II}(OH_2)_6]^{2+} \rightarrow [(H_3N)_5Co^{III}-Cl-Cr^{II}(OH_2)_5]^{4+} + H_2O$$

$$[(H_3N)_5Co^{III}-Cl-Cr^{II}(OH_2)_5]^{4+} \rightarrow [(H_3N)_5Co^{II}-Cl-Cr^{III}(OH_2)_5]^{4+}$$

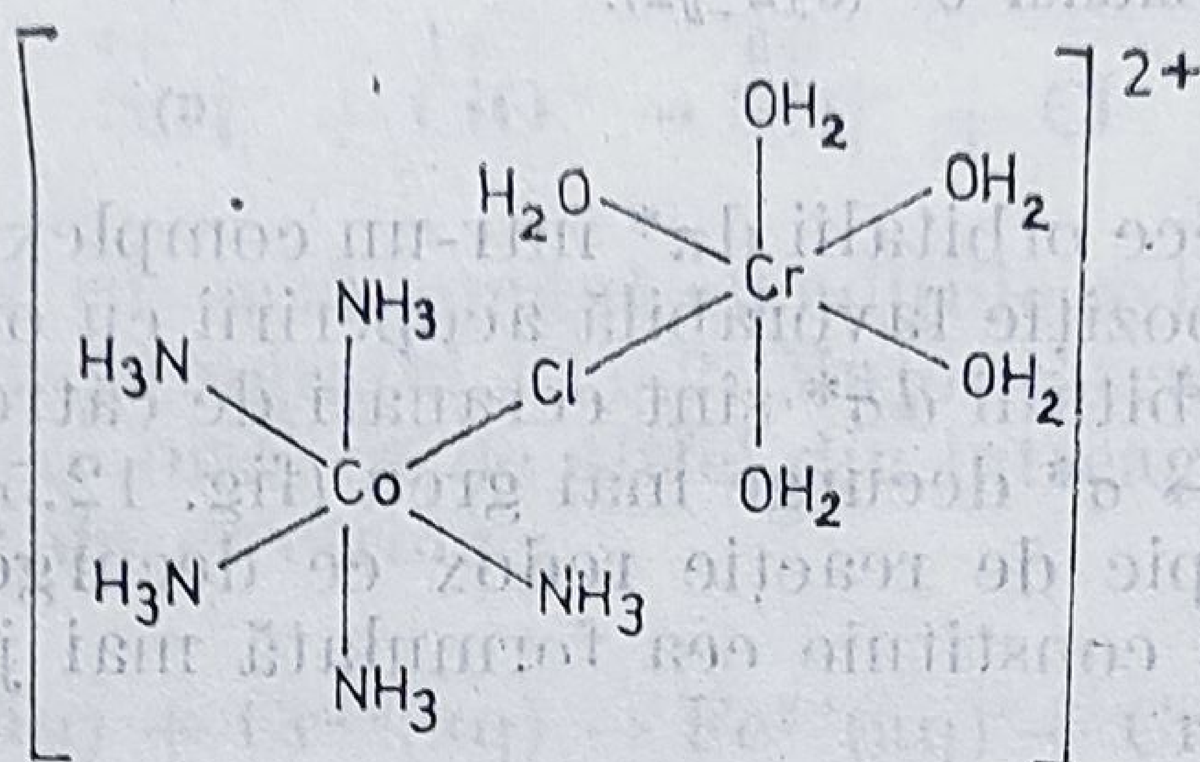
$$[(H_3N)_5Co^{II}-Cl-Cr^{III}(OH_2)_5]^{4+} \xrightarrow{H^+} [Co(OH_2)_6]^{2+} + 5\,NH_4^+ +$$
$$+ [Cl-Cr^{III}OH_2)_5]^{2+}$$

Rolul anionului clorură în transferul electronului este dovedit și de faptul că reducerea hexaminei de Co(III) în aceleași condiții decurge cu o viteză mult mai mică și prin mecanism de sferă exterioară:



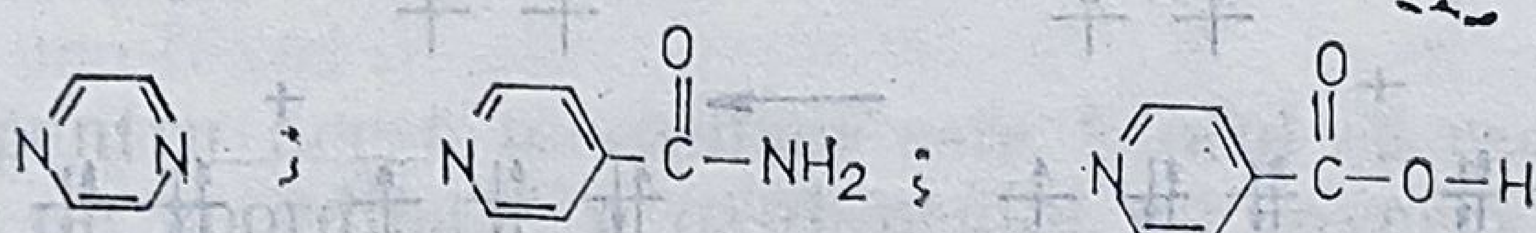
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cr(OH_2)_6]^{2+} \xrightarrow{H^+} [Co(OH_2)_6]^{2+} + 6\ NH_4^+ + [Cr(OH_2)_6]^{3+}$$

Prin urmare, în reacțiile redox ale combinațiilor complexe ce decurg după mecanismul de sferă interioară, este esențială formarea unui intermediar de tipul celui de mai jos:



Totodată, această condiție este îndeplinită dacă unul din reactanți posedă cel puțin un ligand care poate funcționa și ca punte între doi ioni metalici (X^-, HO^-, NCS^-, N_3^-). O altă condiție care trebuie satisfăcută este ca unul din liganzii unui reactant (de obicei ai reducătorului) să fie labil în reacții de substituție. Această condiție este impusă de necesitatea înlocuirii unui ligand din sfera de coordinare a reducătorului de către ligandul cu rol de punte.

În ceea ce privește rolul punții, s-a stabilit că transferul electronic se realizează prin sisteme cu electroni π delocalizați. Din acest motiv, compușii organici conținînd atomi donori în poziții convenabile și sisteme de electroni delocalizați pot funcționa ca punte cu rolul de a media transferul electronic. Astfel de liganzi organici pot fi:

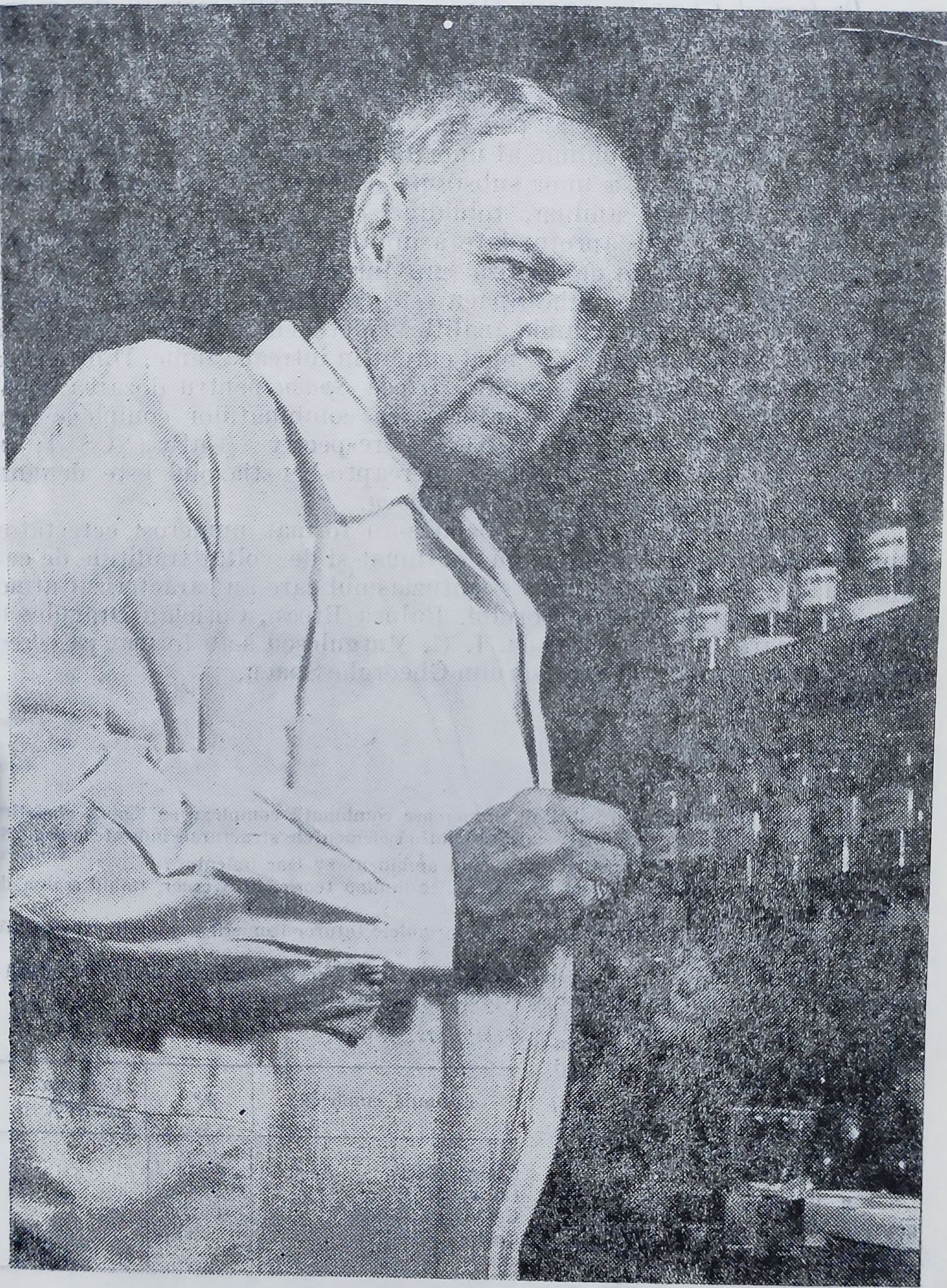


Alături de aspectele legate de mecanismele reacțiilor cu transfer de electroni ale combinațiilor complexe, studiile consacrate acestor reacții au evidențiat posibilitatea utilizării lor în procese foto-electrochimice cu aplicații spectaculoase: conversia energiei solare în energie electrică și fotoliza apei în scopul obținerii hidrogenului. Efortul conjugat al chimiei preparative, al celei teoretice precum și al fotochimiei va fi în măsură ca, într-un viitor apropiat, să ofere soluții avantajoase problemei surselor neconvenționale de energie*.

★

În domeniul chimiei combinațiilor complexe, în țara noastră există o veche și solidă tradiție de cercetare, inițiată la Universitatea din Iași de Profesorul Nicolae Costăchescu (1876–1939), colaborator al lui

* T. Oncescu și S. G. Ionescu, *Conversia fotochimică și stocarea energiei solare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1985.



Prof. GHEORGHE SPACU
(1883—1955)

A. Werner, și continuată apoi de elevul său, Gheorghe Spacu, la Universitățile din Cluj (1919–1940) și București (1940–1955).

Profesorul Gheorghe Spacu (1883–1955) a avut meritul de a crea o puternică școală de chimie coordinativă, al cărei renume a depășit granițele țării. Prin opera sa științifică, Profesorul Gheorghe Spacu nu a fost doar un continuator al direcțiilor werneriene de cercetare, ci a inițiat domenii noi, axate în special pe : sinteza unor clase noi de combinații complexe, studiul fizico-chimic al unor numeroase tipuri de săruri duble, comportarea ca liganzi a unor substanțe organice (benzidina, mercapto-benztiazolul, piridina, anilina, toluidina etc.).

Prin studiile sale aprofundate asupra utilizării combinațiilor complexe în diferite metode de analiză (gravimetrice, volumetrice, potențiometrice), Profesorul Gheorghe Spacu este considerat, totodată, și fondatorul școlii românești de chimie analitică. Metodele analitice instituite în laboratorul său sînt utilizate în mod curent în întreaga lume. Dintre acestea se menționează aici așa-numita ***Metodă Spacu*** pentru dozarea cobaltului, nichelului și cuprului prin formarea combinațiilor complexe greu solubile $[CoPy_4(NCS)_2]$, $[NiPy_4(NCS)_4]$ respectiv $[CuPy_2(NCS)_2]$; se amintește, de asemenea, faptul că mercapto-benztiazolul este denumit în literatura de specialitate *reactivul Spacu*.

În jurul Profesorului G. Spacu s-au format numeroși cercetători și profesori, care, la rîndul lor, au continuat și dezvoltat tradițiile de cercetare dar și rigoarea, pasiunea și entuziasmul care au caracterizat atmosfera din laboratoarele Profesorului. Raluca Ripan, Coriolan Drăgulescu, C. Gh. Macarovici, Petru Spacu, I. G. Murgulescu s-au format ca cercetători și dascăli în școala Profesorului Gheorghe Spacu.

PROBLEME

1. În chimia analitică ați întîlnit numeroase combinații complexe cu liganzi chelatici. Dați exemple de astfel de combinații care să conțină elementele structurale indicate la pag. 280

2. Ionul NO_3^- poate funcționa ca ligand ambidentat? Dar bidentat?

3. Formulați compușii din tabelul 12.20, în lumina teoriei lu Werner, ținînd seama de datele indicate în fig. 12.1.

4. Fie (AB) un ligand bidentat. Scrieți formulele tuturor izomerilor posibili corespunzători formulei $[M(AB)_2]$.

5. Precizați care din următoarele combinații complexe pot prezenta activitate optică : $[Be(acac)_2]$; $[Be(benzoilac)_2]$ (*benzoilac* reprezintă anionul benzoilacetonei).

6. Analizați cu ajutorul teoriei grupurilor tipurile de hibridizare în combinațiile complexe octaedrice (O_h) și cele plan-pătrate (D_{4h}).

7. Să se arate că orbitalii *p* rămîn degenerați atît în cîmp cristalin de simetrie tetraedrică cît și în simetrie octaedrică.

8. Reanalizați, pe baza diagramelor din fig. 12.14, configurațiile electronice spin maxim și spin minim pentru ionii d^4, d^5, d^6 și d^7.

9. Ionul complex CoF_6^{3-} este paramagnetic iar ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este diamagnetic (ca, de altfel, toate combinațiile complexe ale cobaltului trivalent, cu excepția CoF_6^{3-}). Interpretați proprietățile magnetice ale acestor specii complexe; a) în metoda legăturii de valență; b) în teoria cîmpului cristalin.

Tabelul 12.20.

Formulă empirică	λ[a]	Formula propusă
$CoBr_3 \cdot 6NH_3$	4[illegible]6,[illegible]	
$CoBr_3 \cdot 5H_2O$	2[illegible]7,[illegible]	
$Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$	4[illegible]	
$Co(NO_2)_2Cl \cdot 4NH_3$	[illegible],4	

[a]) λ, $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

10. Refaceți tabelul 12.8 pentru geometria tetraedrică.

11. Explicați, pe baza energiei de stabilizare în cîmp cristalin, stabilitatea mai mică (și prin urmare toxicitatea mai mare) a combinației complexe $K_3[Fe(CN)_6]$ față de cea a combinației $K_4[Fe(CN)_6]$. (Ambele combinații sînt de tip spin-minim).

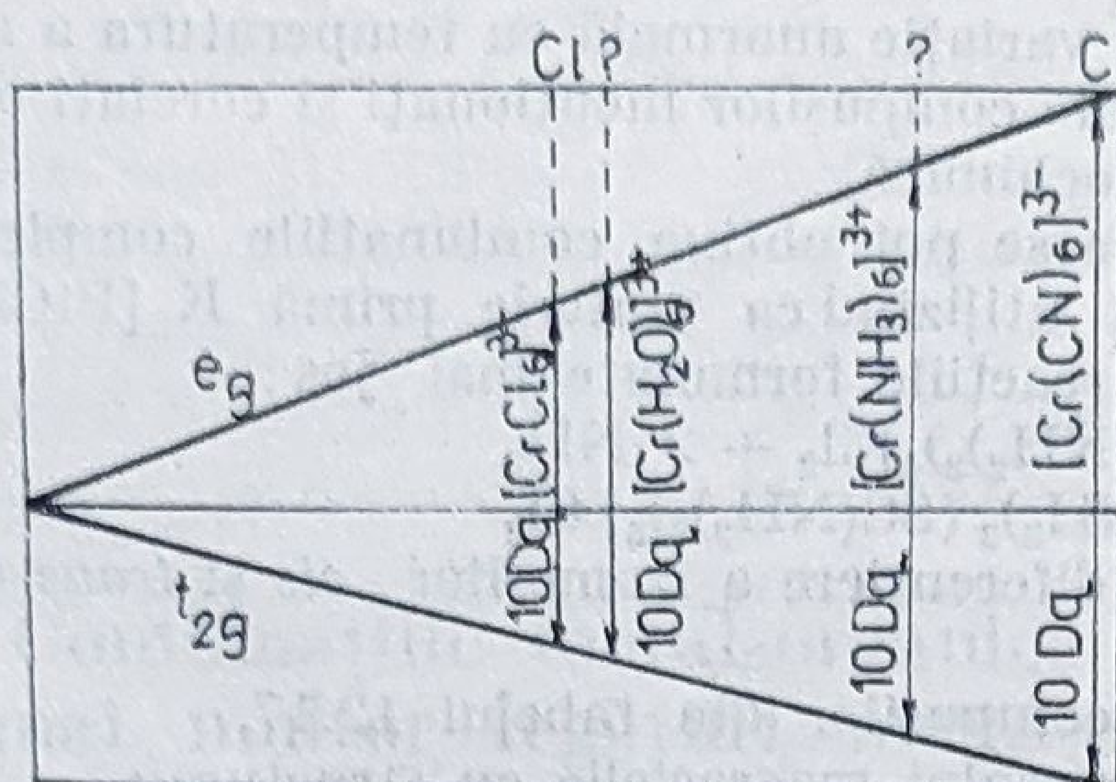


Figura 12.54

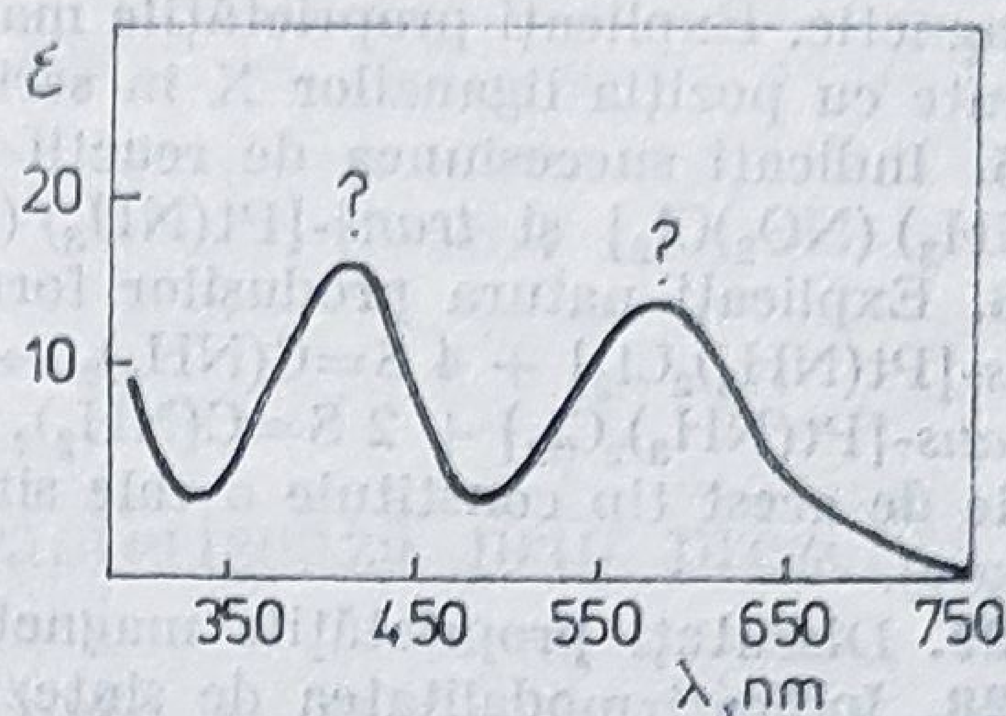


Figura 12.55

12. Calculați din date spectrale energia de stabilizare în cîmp cristalin (în kcal/mol și kJ/mol) pentru ionul complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

13. Construiți orbitalii de grup ai liganzilor pentru cazul în care liganzii participă la formarea legăturilor cu orbitalii *p*.

14. Completați și discutați diagrama din figura 12.54.

15. Ionul complex $[CoF_6]^{3-}$ este de tip spin-maxim iar $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ de tip spin-minim. Cum explicați faptul că spinul total în ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ are valoarea maximă?

16. Calculați pe baza datelor din tabelul 12.11, parametrii 10 Dq pentru ionii complecși: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[CrF_6]^{3-}$, $[Cr(en)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3+}$. Comparați valorile obținute între ele și corelați concluzia pe care ați tras-o cu cea de la problema 15.

17. În înconjurare tetraedrică ionul Mn^{2+} are o culoare verde-galbenă mult mai intensă decît culoarea roz pal a ionului hexacoordinat. Explicați.

18. În figura 12.55 s-au reprezentat primele două benzi din spectrul de absorbție al ionului complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Faceți atribuirile benzilor respective pe baza diagramei din figura 12.39.

19. Comentați variația culorii halogenurilor complexe ale fierului(III): $[FeF_6]^{3-}$ — incolor; $[FeCl_4]^-$ — galben; $[FeBr_4]^-$ — roșu brun. Explicați de ce nu se cunoaște specia $[FeI_4]^-$.

20. Comentați variația poziției benzilor de transfer de sarcină din spectrele combinațiilor conținînd cationul complex $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (X = Cl, Br, I) (fig. 12.56).

21. Caracterizați următoarele specii complexe (spin minim sau maxim, componentă orbitală presupusă) analizînd valorile momentelor magnetice:

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $\mu = 5{,}0$ MB $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $\mu = 0{,}0$ MB

$[Co(NO_2)_6]^{4-}$ $\mu = 1{,}9$ MB $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $\mu = 2{,}3$ MB

$[CoF_6]^{3-}$ $\mu = 5{,}3$ MB $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $\mu = 5{,}3$ MB

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $\mu = 0{,}0$ MB $[Ni(2,5\text{-}L)_2Cl_2]$ $\mu = 0{,}0$ MB

$[Ni(3,4L)_4Cl_2]$ $\mu = 3{,}13$ MB

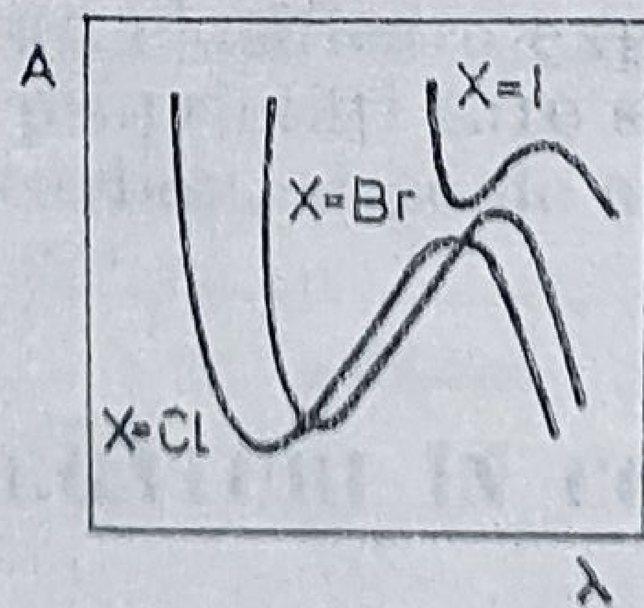


Figura 12.56

(3,4-L și 2,5-L reprezintă 3,4-dimetil-, respectiv 2,5-dimetil-piridina).

22. Pentru care din combinațiile complexe paramagnetice ale nichelului(II) este de așteptat o contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic?

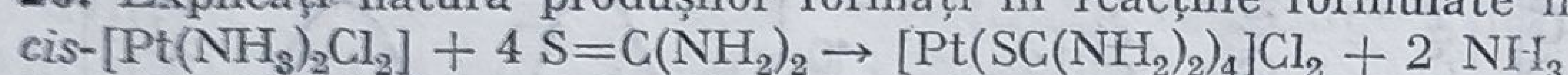
23. Propuneți structura combinației cu formula minimă $CoPy_2Cl_2$, de culoare roz-violet, avînd momentul magnetic egal cu 5,15 MB.

24. Fie seria de combinații complexe $[Fe(1,10\text{-phen})_2x_2]$. Compușii pentru care $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$, de tip spin maxim, nu prezintă o variație anormală a momentului magnetic cu temperatura, iar dacă $X^- = CN^-$ compusul respectiv este diamagnetic.

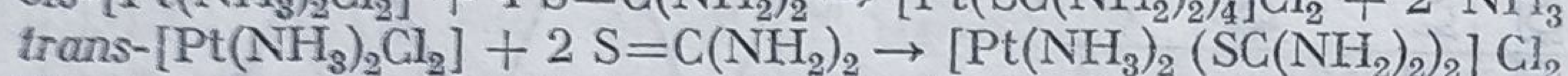
În cazul în care $X^- = NCS^-$, se constată o variație anormală cu temperatura a momentului magnetic. Explicați proprietățile magnetice ale compușilor menționați și corelați observațiile făcute cu poziția liganzilor X în seria spectrochimică.

25. Indicați succesiunea de reacții prin care se pot obține combinațiile complexe *cis*-$K[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]$ și *trans*-$[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]$ utilizînd ca materie primă $K_2[PtCl_4]$.

26. Explicați natura produșilor formați în reacțiile formulate mai jos:



cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 4\ S{=}C(NH_2)_2 \rightarrow [Pt(SC(NH_2)_2)_4]Cl_2 + 2\ NH_3$

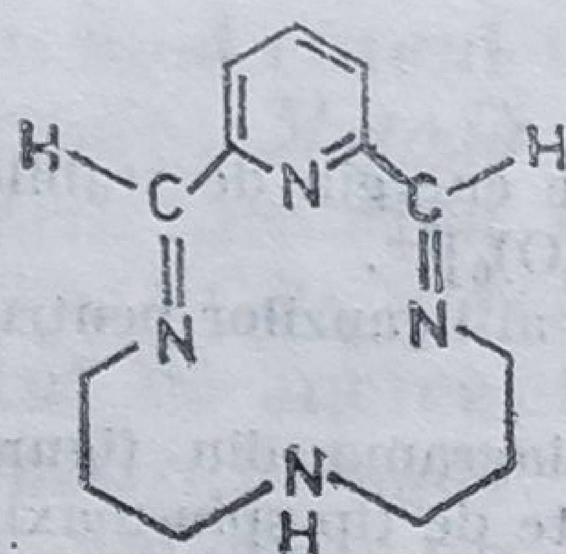


trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2\ S{=}C(NH_2)_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2\ (SC(NH_2)_2)_2]\ Cl_2$

Reacțiile de acest tip constituie o cale simplă de diferențiere a izomerilor *cis* și *trans* (reacția Kurnakov).

27. Discutați proprietățile magnetice ale compușilor din tabelul 12.17.

28. Indicați modalitatea de sinteză a compusului macrociclic cu structura:



CAPITOLUL 13

COMBINAȚII METAL-ORGANICE

Combinațiile metal-organice se caracterizează prin prezența uneia sau mai multor legături metal-carbon.

Chimia compușilor metal-organici este o ramură relativ nouă a chimiei, care are ca obiect studiul combinațiilor chimice în care o grupare organică este legată direct de un atom central mai electropozitiv decît carbonul.

Primul compus metal-organic, $(C_2H_5)_2Zn$-dietil-zinc, a fost obținut de Frankland în 1849 — prin reacția dintre iodura de etil și zinc, în încercările de a prepara „etil liber".

Compușii organici ai zincului au fost mult utilizați în sinteza organică de către Butlerov, Zaițev, Popov, Wagner.

În 1899 P. Barbier a sesizat formarea unor compuși organici ai magneziului ca intermediari în reacția dintre octen 2-ona și iodura de metil în prezența magneziului.

În 1900 V. Grignard arată că halogenurile de alchil, RX, reacționează cu magneziul în soluție de eter anhidru dînd compuși organo-magnezieni micști : R-Mg-X. Soluțiile acestor compuși se pot folosi ulterior în sinteza organică.

În 1908 P. P. Sorighin a observat metalarea benzenului cu etil-sodiu, iar în 1914 W. Schlenk a pus în evidență reacția metalelor alcaline cu compuși ce conțin anumite tipuri de duble legături.

Chimia compușilor metal-organici reprezintă un domeniu de graniță între chimia anorganică și chimia organică.

Proprietățile fizice și chimice ale compușilor metal-organici sînt determinate în mare măsură de natura legăturii metal-carbon, dar și de natura metalului și a grupării organice.

O clasificare a combinațiilor metal-organice trebuie să țină seama de tipul legăturii dintre metal și carbon asigurînd astfel o corelare a tipurilor de compuși cu poziția metalului în sistemul periodic.

În același timp, această clasificare explică o serie de proprietăți ale compușilor metal-organici, proprietăți care sînt determinate pe de o parte de natura legăturii metal-carbon, și pe de altă parte de natura metalului și a grupării organice.

13.1. TIPURI DE LEGĂTURI ÎN COMPUȘII METAL-ORGANICI

Pentru compușii metal-organici, tipurile clasice de legături chimice — ionice și covalente — reprezintă doar una din posibilitățile de legare între atomii metalelor și grupărilor organice atașate.

Deoarece prezența unei legături metal-carbon într-o combinație chimică de tip metal-organic este absolut obligatorie, se vor prezenta în

continuare diferitele tipuri de legături metal-carbon care pot să apară în această clasă de combinații.

Legătura ionică — este întîlnită în compușii metal-organici ai metalelor alcaline (mai puțin în compușii litiului) și ai metalelor alcalino-pămîntoase : calciu, stronțiu, bariu.

În acești compuși, metalul este prezentat sub formă de cation (M^+ sau M^{2+}) iar gruparea organică este un carbanion cu sarcina negativă localizată la un atom de carbon sau delocalizată pe un număr mai mare de atomi de carbon.

Carbanionii sînt anioni ai atomului de carbon care se formează prin eliminarea uneia din grupările atașate la un atom de carbon fără a elimina perechea de electroni de legătură.

Se poate presupune, că și în cazul acestor compuși există un anumit grad de covalență.

Legături ionice M-C — apar numai atunci cînd se realizează o separare netă de sarcini, iar gruparea organică există sub forma unui carbanion.

Pentru aceasta este necesar ca între electronegativitatea metalului și ce a carbonului să existe o diferență suficient de mare.

Din tabelul 13.1 reiese că cele mai mari diferențe apar în cazul metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Deci compușii metal-organici ai acestor elemente vor avea caracterul ionic cel mai pronunțat.

Datorită acțiunii polarizante ridicate a litiului și beriliului, compușii metal-organici ai acestor elemente au un caracter covalent pronunțat.

Tabelul 13.1

Li 0,97 1,53 44	Be 1,47 1,03 23	H — element 2,1 — electronegativitate (x_M) 0,4 — diferența $\Delta x = x_C - x_M$ 4 — % legătură ionică										B 2,01 0,49 6	C 2,50 0 0	N 3,07 0,57 8	O 3,50 1,00 22	F 4,10 1,60 47	Ne — — —
Na 1,01 1,49 42	Mg 1,23 1,27 33											Al 1,47 0,93 19	Si 1,74 0,76 13	P 2,06 0,44 6	S 2,44 0,06 1	Cl 2,83 0,33 2	Ar — — —
K 0,91 1,59 46	Ca 1,04 1,46 41	Sc 1,20 1,30 34	Ti 1,32 1,18 29	V 1,45 1,05 24	Cr 1,56 0,94 20	Mn 1,60 0,90 18	Fe 1,64 0,86 16	Co 1,70 0,80 15	Ni 1,75 0,75 13	Cu 1,75 0,75 13	Zn 1,66 0,84 16	Ga 1,82 0,68 11	Ge 2,02 0,48 6	As 2,20 0,30 2	Se 2,48 0,02 0	Br 2,74 0,24 1	Kr — —
Rb 0,89 1,61 48	Sr 0,99 1,51 43	Y 1,11 1,39 38	Zr 1,22 1,28 33	Nb 1,23 1,27 33	Mo 1,30 1,20 30	Tc 1,36 1,14 28	Ru 1,42 1,08 26	Rh 1,45 1,05 24	Pd 1,35 1,15 28	Ag 1,42 1,08 26	Cd 1,46 1,04 24	In 1,49 1,01 22	Sn 1,72 0,78 15	Sb 1,82 0,68 12	Te 2,01 0,49 6	I 2,21 0,29 2	Xe — — —
Cs 0,86 1,64 49	Ba 0,97 1,53 44	La* 1,08 1,42 39	Hf 1,23 1,27 33	Ta 1,33 1,17 29	W 1,40 1,10 26	Re 1,46 1,04 24	Os 1,52 0,98 22	Ir 1,55 0,95 20	Pt 1,44 1,06 24	Au 1,42 1,08 25	Hg 1,44 1,06 24	Tl 1,44 1,06 24	Pb 1,55 0,95 20	Bi 1,67 0,83 16	Po 1,76 0,74 13	At 1,90 0,60 8	Rn — — —
Fr 0,86 1,64 49	Ra 0,97 1,53 44	Ac 1,0 1,5 43	Th 1,11 1,39 38	Pa 1,14 1,36 36	U 1,22 1,28 33												

Electronegativitățile elementelor (x_M), diferențele (Δx) și gradul de legătură ionică

Derivații metal-organici ai celorlalte elemente din grupele I A și II A au o reactivitate chimică mai mare datorită faptului că gruparea organică apare deobicei sub forma unui carbanion — care avînd ea însăși o reactivitate mare determină comportarea chimică a acestor compuși.

Sarcina negativă a carbanionului se poate localiza în orbitalii hibrizi sp^3, sp^2, sp ai atomului de carbon.

Reactivitatea carbanionilor scade în ordinea:



$$sp^3 > sp^2 > sp$$

deoarece crește electronegativitatea atomului de carbon astfel hibridizat.

Carbanionul format se poate stabiliza în mod evident, determinînd o scădere a reactivității și chiar apariția culorii, cînd există posibilitatea delocalizării sarcinii negative pe mai mulți atomi, ca de exemplu în cazul anionului benzil și a anionului ciclopentadienil (Cp).

În anionul ciclopentadienil, realizarea sextetului aromatic are un efect suplimentar în stabilizarea carbanionului ceea ce determină apariția unor compuși metal-organici cu structură ionică în derivații ciclopentadienilici ai metalelor tranziționale.

Legăturile covalente σ (bielectronice bicentrice) se întîlnesc în cazul compușilor metal-organici ai metalelor aluminiu, staniu, plumb. Aceste legături sînt legături covalente σ cu caracter polar mai mult sau mai puțin pronunțat în funcție de diferența de electronegativitate dintre metal și carbon.

Compușii metal-organici ai metalelor tranziționale, de forma MR_n, conțin legături covalente simple, nestabile, care se pot stabiliza prin prezența simultană a unor liganzi ce posedă atît proprietăți σ-donoare cît și π-acceptoare, sau prin introducerea de substituenți atrăgători de electroni în gruparea organică.

În general, elementele din grupele A formează compuși covalenți de forma MR_n în care se realizează n legături M-C.

Metalele tranziționale formează două clase de compuși metal-organici, care se deosebesc între ei prin modul de legare al metalului:

a) compuși în care legătura metal-carbon este de tip σ obișnuită;

b) compuși în care se stabilesc legături între metal și electronii π ai alchenelor sau arenelor — compuși la a căror formare iau parte și orbitalii d ai metalului.

Compușii din prima categorie formați prin legături σ sînt în general instabili. Instabilitatea lor este de natură cinetică și se datorește neocupării complete a orbitalilor d (ex. $Ti(CH_3)_4$ este instabil la temperatura camerei).

Ocuparea orbitalilor d vacanți cu perechi de electroni furnizați de liganzi π-donori mărește stabilitatea cinetică a compușilor care conțin legături σ-metal-carbon (ex. π-$(C_5H_5)_2$-TiR_2). Stabilitatea compușilor de acest tip poate fi mărită și dacă este împiedicată eliminarea grupării organice legată de metalul tranzițional sub formă de olefină (eliminarea β).

Compușii din cea de a doua categorie ai metalelor tranziționale sînt reprezentați din 1831 prin sarea lui Zeise — dar studiul lor sistematic a fost întreprins abia după descoperirea ferocenului și a compușilor înrudiți, remarcabili prin structura lor bipiramidală și proprietățile neobișnuite. În compușii de acest tip, dubla legătură a alchenei ocupă o poziție de coordinare a metalului.

Ferocenul, diciclopentadienil Fe(II), are o structură de bipiramidă centrosimetrică (structura *sandwich*) propusă de Woodward în 1952 și verificată prin analize de structură cu raze X și difracție de electroni.

Legăturile cu deficit de electroni (legături policentrice localizate) sînt legături realizate prin punți și pot fi explicate dacă se admite formarea unor legături în care o pereche de electroni leagă trei atomi. Aceste legă-

turi sînt mai slabe decît legăturile covalente obişnuite şi se pot realiza cînd electronii de valenţă disponibili sînt în număr mai mic decît orbitalii de valenţă accesibili.

Elementele care formează astfel de legături se caracterizează prin aceea că:

— stratul de valenţă este ocupat mai puţin de jumătate;
— atomul este puternic polarizabil.

Formarea acestor legături reflectă o puternică tendinţă a elementelor de a folosi cît mai complet orbitalii şi electronii de valenţă disponibili în formarea legăturilor chimice.

Ca exemple în cadrul acestui tip de legătură se pot cita derivaţii metal-organici ai beriliului $(BeR)_2$ şi ai aluminiului $(AlR_3)_n$ care sînt polimerizaţi cu toate că gruparea organică nu prezintă proprietăţi donoare şi nici nu conţine perechi de electroni neparticipanţi care să formeze legături dative cu orbitalii vacanţi ai metalului.

Polimerizarea acestor compuşi nu poate fi acceptată decît admiţînd formarea unor legături policentrice.

Legăturile nelocalizate se întîlnesc în sistemele polinucleare ca de exemplu în polimerii de forma $(LiR)_n$. În aceşti polimeri, legăturile între atomii de litiu sînt legături metal-metal nelocalizate, gruparea organică fiind legată simultan de mai mulţi atomi de litiu de pe feţele acestor poliedre, fără a se pune în evidenţă legături Li-C izolate.

Acest tip de legături se mai întîlnesc în carborani şi în clusterii polinucleari metal-carbonilici (v. Cap. 15).

Compuşii metal-organici ai litiului cunoscuţi sub forma de tetrameri sau hexameri $(LiR)_4$ sau $(LiR)_6$, pledează pentru ideea formării unor nuclee poliatomice prin legături nelocalizate.

Acest tip de legături trebuie admise şi pentru interpretarea structurii metal-carbonililor polinucleari a altor compuşi metal-organici de tip cluster.

Derivaţii litiu-organici sînt asociaţi în soluţie în stare solidă şi chiar în stare de vapori.

Gradul de polimerizare depinde de natura grupării organice şi uneori de natura solventului.

Structura acestor polimeri a fost elucidată pe baza unor studii spectroscopice şi de difracţie cu raze X.

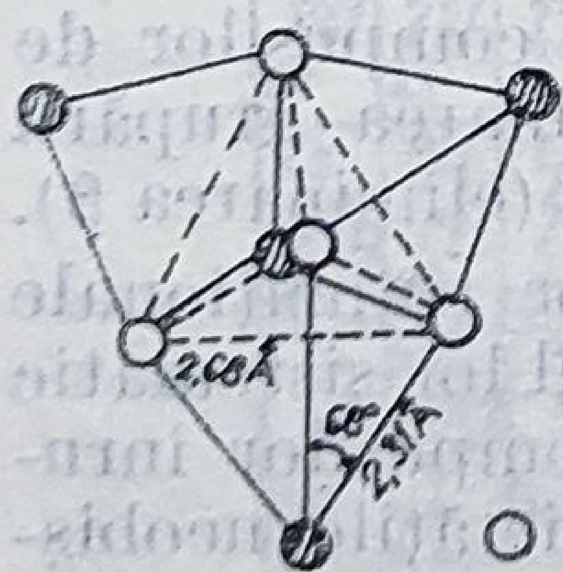


Figura 13.1. — Structura compusului $Li(CH_3)_4$.

În figura 13.1 este indicată structura tetramerului $Li(CH_3)_4$ care constă dintr-un tetraedru Li_4 şi patru grupări CH_3 aşezate deasupra centrului feţelor tetraedrului, care leagă simultan prin legături policentrice trei atomi de litiu. Astfel de molecule au un deficit de electroni şi legătura chimică se poate explica numai acceptînd ideea unor orbitali moleculari care permit delocalizarea totală a celor patru electroni de valenţă ai litiului în tetraedrul Li_4.

Legăturile dative cu participarea orbitalilor *d* ai metalului, sînt legături caracteristice compuşilor metal-organici ai metalelor tranziţionale, şi pot fi:

— legături dative, în care atomul de carbon al ligandului funcţionează ca donor al unei perechi de electroni formînd legătură donoare — iar

molecula ligandului ca acceptor, acceptînd o parte din densitatea electronică a metalului în orbitalii săi vacanţi.

Se formează astfel legături π-retrodative.

Printre liganzii care permit asemenea interacţiuni se pot menţiona CO, R—N═C, carbenele, etc.;

— legături dative în care ligandul este o moleculă nesaturată care poate ceda orbitalilor d vacanţi ai metalului electroni din orbitalii săi moleculari de legătură π şi poate accepta electroni în orbitalii moleculari de antilegătură π^*.

Astfel de liganzi, care pot contribui cu un număr variabil de electroni π sînt : C_2H_4 cu 2 electroni, ciclobutadiena cu 4 electroni, gruparea ciclopentadienil cu 5 electroni, benzenul cu 6 electroni, etc.

Formarea combinaţiilor metal-organice ale metalelor tranziţionale este determinată şi dominată de tendinţa metalului de a dobîndi o configuraţie de gaz rar prin ocuparea completă a nivelelor $(n - 1)\,d$, ns şi np; acest lucru se realizează prin acceptare de electroni de la ligand. De aceea în cazul metalelor tranziţionale, nu predomină tendinţa de a forma compuşi covalenţi de tipul MR_m sau MR_mX_n ci tendinţa de a forma combinaţii complexe cu liganzi organici care sînt capabili să doneze metalului un număr de electroni suficient pentru a-i completa configuraţia de 18 electroni (gaz rar) a stratului de valenţă — $(n - 1)\,d^{10}ns^2np^6$.

Aşa se poate explica tendinţa redusă a elementelor de la începutul seriilor tranziţionale de a forma compuşi metal-organici, compuşi care sînt în general puţin stabili, sau formarea unor astfel de compuşi cu liganzi capabili să doneze un număr mare de electroni (de exemplu ciclooctatetraena — donor de 8 electroni).

Un tip particular de legături între metale tranziţionale şi molecule organice nesaturate se realizează prin donare de electroni de la ligand la metal şi de la metal la ligand.

Regula empirică, de completare cu 18 electroni a stratului de valenţă este cunoscută sub numele de „regula celor 18 electroni" sau „regula numărului atomic efectiv" (EAN — *Effective Atomic Number rule*).

Această regulă se verifică cel mai adesea pe metal — carbonilii elementelor tranziţionale.

Există şi excepţii de la regula EAN.

Pentru a forma legături dative cu participarea orbitalilor d metalul trebuie să se găsească într-o treaptă de oxidare joasă (0, +1, −1) şi să aibă unii orbitali d vacanţi pentru acceptarea perechilor de electroni cedate de molecula oxidului de carbon, şi alţi orbitali d ocupaţi pentru donare de la metal la ligand.

Molecula de CO dispune de o pereche de electroni neparticipanţi într-un orbital molecular localizat la atomul de carbon, pereche care poate fi trecută într-un orbital vacant al metalului. Se realizează astfel o legătură σ dativă.

Molecula de CO posedă şi orbitali moleculari de antilegătură vacanţi, care pot accepta perechi de electroni de la metal din orbitalii d ocupaţi ai metalului. Astfel se realizează legătura π retrodativă).

Se ajunge la concluzia că legătura dintre metal şi monoxidul de carbon este de fapt o legătură dublă formată dintr-o legătură σ şi o legătură π, evitîndu-se astfel creşterea densităţii electronice la metal şi întărirea în acelaşi timp a legăturii metal-ligand.

24—c. 229

Donarea de electroni dintre metal și ligand influențează și tăria legăturii dintre carbon și oxigen în molecula coordinativă de monoxid de carbon.

Densitatea de sarcină pe care ligandul CO o acceptă în orbitalul de antilegătură al moleculei de CO coordinate determină reducerea ordinului de legătură C-O. De fapt acest lucru a fost pus în evidență prin spectroscopie în IR.

Cele mai multe metale tranziționale formează compuși cu monoxidul de carbon drept ligand. Există unele particularități cu privire la acești compuși, dintre care pot fi menționate :

— CO nu este considerat ca o bază Lewis puternică și de aceea nu poate forma legături puternice cu metalul în acești complecși ;

— metalele se găsesc în stări joase de oxidare, pozitive sau negative ; dar cel mai adesea într-o stare formală

— regula EAN este respectată în proporție de 99%.

În tabelul de mai jos sînt prezentate cîteva exemple de aplicare a regulei EAN la unii compuși metal-carbonilici :

$Cr : 24e^-$	$Fe : 26e^-$	$Ni : 28e^-$
$6CO : 12e^-$	$5CO : 10e^-$	$4CO : 8e^-$
$Cr(CO)_6 : 36e^-$	$Fe(CO)_5 : 36e^-$	$Ni(CO)_4 : 36e^-$

Structura acestor compuși este dată în figura 13.2. Trebuie menționat că în general metalele cu număr atomic impar nu pot satisface regula EAN prin adiție de liganzi CO, deoarece produsul rezultat va avea un număr impar de electroni.

Totuși, există cîteva posibilități prin care regula poate fi satisfăcută.

Cea mai simplă posibilitate este adiția de un electron prin formarea unui anion de forma : $[M(CO)_n]^-$. Alternativ, jumătatea deficitară în electroni se poate lega covalent cu un atom sau grupare care are de asemeni un singur electron impar disponibil, ca de exemplu hidrogenul $HM(CO)_n$ sau clorul $M(CO)_nCl$.

Dacă însă nu există altă specie disponibilă cu care să reacționeze, atunci cele două fragmente, fiecare cu cîte un electron impar, pot dimeriza realizîndu-se astfel împerecherea electronilor impari.

Așa se poate explica stabilitatea carbonilului de cobalt și de mangan ca dimeri și nu ca monomeri.

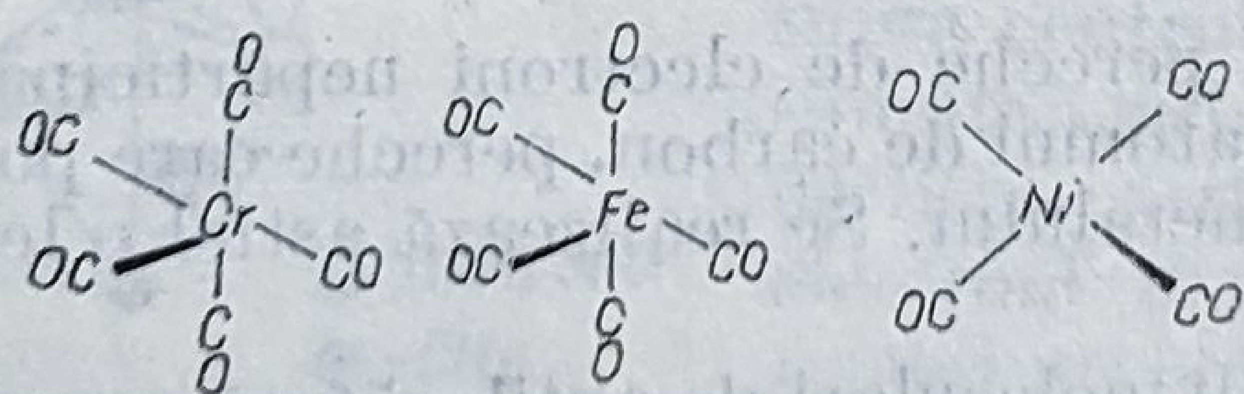


Figura 13.2. — Structura carbonililor de crom, fier și nichel.

În tabelul 13.2 sînt date exemple care ilustrează aplicarea regulii EAN la metale ce posedă numere atomice impare.

Există însă compuși carbonilici la care nu se poate aplica regula EAN. Astfel, hexacarbonilul de vanadiu, $V(CO)_6$, are numai 17 electroni (deci este paramagnetic) dar nu dimerizează deoarece aranjamentul octaedric al liganzilor este deosebit de stabil.

Formarea anionului $[V(CO)_6]^-$ cu 18 electroni, asigură vanadiului un număr atomic efectiv egal cu al gazului nobil următor.

Regula EAN se poate aplica în general și altor tipuri de liganzi cum ar fi molecule organice nesaturate, ionul nitrozil (NO^+) etc.

Tabelul 13.2. Regula EAN și metalele cu numere atomice impare

$Mn = 25e^-$
$5\,CO = 10e^-$
$Mn(CO)_5 = 35\,e^-$ necunoscut

- $Mn(CO)_5$ + Cl· → $Mn(CO)_5Cl$, EAN = 36
- $Mn(CO)_5$ dimeri → $[Mn_2(CO)_{10}]$, EAN = 36
- $Mn(CO)_5$ + e⁻ → $[Mn(CO)_5]^-$, EAN = 36

$Co = 27e^-$
$4\,CO = 8\,e^-$
$Co(CO)_4 = 35\,e^-$ necunoscut

- $Co(CO)_4$ + H → $[HCo(CO)_4]$, EAN = 36
- $Co(CO)_4$ dimeri → $Co_2(CO)_8$, EAN = 36
- $Co(CO)_4$ + e⁻ → $[Co(CO)_4]^-$, EAN = 36

De exemplu, în dibenzen crom, $Cr(C_6H_6)_2$, cromul are nevoie de 12 electroni pentru a realiza configurația kriptonului, electroni pe care îi ia de la două molecule de benzen.

În ferocen — $Fe(\pi - C_5H_5)_2$ — fierul mai are nevoie de 10 electroni pe care îi acceptă de la două grupări ciclopentadienil.

În tabelul 13.3 — sînt prezentate date cu privire la realizarea configurației de 18 electroni în compușii π-ciclopentadienil-metalcarbonilici.

În clasa compușilor ciclopentadienilici există însă și excepții de la regula EAN, compușii respectivi avînd numai 16 electroni în jurul metalului. Un astfel de exemplu îl constituie compusul ciclopentadienilic al titanului: $TiCl_2\text{-}(\pi\text{-}C_5H_5)_2$.

Ionul de nitrozil, NO^+, format prin ionizarea moleculei de NO, este izoelectronic cu monoxidul de carbon. Ca ligand, gruparea nitrozil este în mod obișnuit considerată ca un donor de trei electroni.

Tabelul 13.3. Realizarea configurației de 18 electroni în compuși π-ciclopentadienil-metalcarbonilici

Compus metalorganic	Metal	Nr. de electroni de valență ai metalului	Contribuția liganzilor*	Bilanțul electronilor
$\pi\text{-}C_5H_5Cr(CO)_3CH_3$	Cr	6	5+6+1	18
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_3$	Mn	7	5+6	18
$\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$	Fe	8	5+4+1	18
$\pi\text{-}C_5H_5Ni(CO)CH_3$	Ni	10	5+2+1	18

* Gruparea $\pi\text{-}C_5H_5$ contribuie cu 5 electroni, gruparea CO cu 2 electroni și gruparea CH_3 cu 1 electron la realizarea numărului atomic efectiv

Se cunosc și au fost caracterizați cîțiva complecși care conțin numai gruparea nitrozil ca ligand, dar cei mai studiați sînt compușii micști — carbonil-nitrozilici, care au fost sintetizați prin înlocuirea monoxidului

de carbon cu monoxid de azot conform reacţiilor :



$$Fe(CO)_5 + 2\ NO \rightarrow Fe(CO)_2\ (NO)_2 + 3\ CO$$



$$Co_2(CO)_8 + 2\ NO \rightarrow 2Co(CO)_3\ (NO) + 2\ CO$$

Metalnitrozilii de acest tip respectă de obicei regula EAN, aşa cum reiese de altfel din seriile izoelectronice $Ni(CO)_4$; $Co(CO)_3(NO)$; $Fe(CO)_2\ (NO)_2$; $Mn(CO)\ (NO)$; $Cr(NO)_4$.

Regula EAN este riguros respectată de aceste tipuri de compuşi metal-organici cum sînt carbonilii, nitrozilii şi derivaţii lor.

Tabelul 13.4. Contribuţii electronice ale diferiţilor liganzi la regula EAN

Hidrogen	1
Grupe alchil, acil	1
Grupare carbonil	2
Grup nitrozil linear	3
Baze Lewis simple, Cl^-, PR_3, etc.	2
Olefine	2/legătură dublă
Alil, $CH_2{=}CH{-}CH_2$	3
Ciclopentadienil, C_5H_5	5
Cicloheptatrienil, C_7H_7	7

Există însă şi alte clase de compuşi metal-organici în care această regulă nu poate fi respectată.

Astfel se cunosc o serie de metalocene ale unor elemente din prima serie tranziţională, în care regula EAN nu poate fi respectată, cum ar fi metalocenele elementelor crom, cobalt, nichel, în timp ce în cazul ferocenului — primul metalocen descoperit — regula este respectată.

Tabelul 13.4 prezintă numărul de eletroni donaţi de diferiţi liganzi pentru aplicarea regulei EAN.

Folosirea judicioasă a acestei reguli poate fi de un real folos în formularea corectă a unor compuşi ipotetici, în aprecierea stabilităţii compuşilor şi chiar a stabilirii unei structuri probabile.

13.2. PROPRIETĂŢI ALE COMPUŞILOR METAL-ORGANICI

În general, compuşii metal-organici ai metalelor din grupele A se disting prin uşurinţa obţinerii şi stabilitatea termică relativ mare pe care o prezintă. De fapt, se cunosc compuşi organici pentru toate metalele din grupele A.

Compuşii metalelor din grupele B sînt mult mai puţin stabili, cu excepţia compuşilor organici ai elementelor din grupa II B, care prezintă o stabilitate comparabilă cu cei ai metalelor din grupele A.

Datorită faptului că metalele din grupele I A, II A şi III A sînt deficitare în electroni, acestea formează compuşi metal-organici ce au o tendinţă pronunţată de a polimeriza.

Derivaţii metal-organici ai elementelor din *grupa I A* reprezintă exemple tipice de compuşi organici cu structură ionică, în care se realizează o separare netă de sarcini, M^+R^-, cu formarea unui carbanion. Excepţie face litiul, ai cărui compuşi organici manifestă un caracter covalent mai pronunţat şi care sînt asociaţi prin legături metal-metal.

Orbitalii vacanți ai metalului alcalin, prezenți atît în ionii M^+ cît și în derivații covalenți LiR, facilitează solvatarea puternică a metalului în solvenți donori (eteri, amine etc.), ceea ce determină comportarea chimică a acestora în soluție.

Combinațiile **litiu**-organice de tipul LiR — în ciuda simplității formulei lor, ridică cele mai deosebite probleme de structură și legătură chimică. Acești compuși au o reactivitate chimică ridicată, sînt solubili în solvenți inerți, chiar în hidrocarburi și reprezintă cei mai importanți agenți de alchilare și oxidare a altor metale.

Derivații litiu-organici sînt asociați în soluție, în stare solidă și chiar în stare de vapori, formînd tetrameri $(LiR)_4$, hexameri $(LiR)_6$ și uneori trimeri sau dimeri.

Gradul de polimerizare depinde de natura grupării organice și uneori de natura solventului.

Pentru lămurirea structurii polimerilor $(LiR)_n$ s-au efectuat studii spectroscopice și studii de difracție cu raze X asupra compușilor : $(Cu_3Li)_4$; $(C_2H_5Li)_4$. Structura compusului $Li(CH_3)_4$ a fost indicată în figura 13.1, legătura chimică putînd fi explicată acceptînd ideea unor orbitali moleculari care permit delocalizarea totală a celor patru electroni de valență ai litiului în tetraedrul Li_4.

Combinațiile metal-organice ale celorlalte elemente ale *grupei I A* se deosebesc de cele ale litiului printr-o reactivitate chimică mult mai mare și printr-o serie de proprietăți corespunzătoare caracterului ionic mult mai pronunțat.

Ele reacționează foarte energic cu apa, oxigenul și majoritatea substanțelor organice, fiind astfel greu de manipulat.

Combinațiile metal-organice ale elementelor din *grupa II A* sînt în general tot compuși ionici cu excepția combinațiilor beriliului și magneziului care formează legături metal-carbon cu caracter covalent puternic polare.

Datorită tendinței de a folosi orbitalii vacanți $2p$, **beriliul** apare foarte rar di-coordinat. Dacă nu există impedimente sterice, polimerizarea unor compuși beriliu-organici are ca urmare creșterea numărului de coordinație al metalului.

Deoarece beriliul posedă aproximativ același raport dintre sarcina electrică și rază ca și aluminiul, el va forma de obicei derivați alchilici dimerizați, cu grupările alchil în punte, excepție făcînd dimetilberiliul care este polimerizat.

Structura compusului $(Me_2Be)_x$ prezintă asemănare cu structura compusului Al_2Me_6.

Legătura Be-C de 1,93 Å, mai lungă decît suma razelor covalente ale beriliului (0,91 Å) și carbonului (0,77 Å) sugerează că la legătură nu participă total cei doi electroni.

Deși aparent $(Me_2Be)_x$ nu este asociat în fază gazoasă la temperatura de circa 180°, frecvența asimetrică de la 1081 cm^{-1} a fazei monomere Me_2Be (g) indică existența unei legături puternice Be-C în derivatul metilic. Aceasta se poate datora hiperconjugării, efect care explică formarea monomerului în fază gazoasă.

Acoperirea Be-C_π este mai favorabilă decît acoperirea Al—C_π și astfel hiperconjugarea concurează cu succes cu polimerizarea ca proces de stabilizare a compușilor de beriliu.

Derivații beriliu-organici sînt compuși sensibili la acțiunea oxigenului și umidității. Sînt acizi Lewis foarte puternici formînd o serie de legături dative cu N, O, P, și chiar cu S.

Derivații organici ai **magneziului** — se împart în:

— compușii organo-magnezieni micști (reactivi Grignard) de forma: RMgX (X = Cl, Br, I dar nu F);

— compuși dialchili sau diaril-magnezieni: R_2Mg.

Compușii de tip organo-magnezian se obțin relativ ușor prin reacția directă dintre magneziu și halogenuri organice. Mersul reacției depinde însă de numeroși factori.

Aceste combinații sînt extrem de sensibile față de umiditate și oxigen și de obicei se folosesc imediat după preparare, fără a fi izolați din soluție.

Din punct de vedere structural s-a stabilit că reactivii Grignard în soluție eterică sînt asociați $(RMgX)_2$, avînd un grad de asociere de aproximativ doi.

Gradul de asociere al diferitelor halogenuri organo-magneziene în dietil eter, figura 13.3 depinde de concentrația speciei, natura halogenului și de natura solventului.

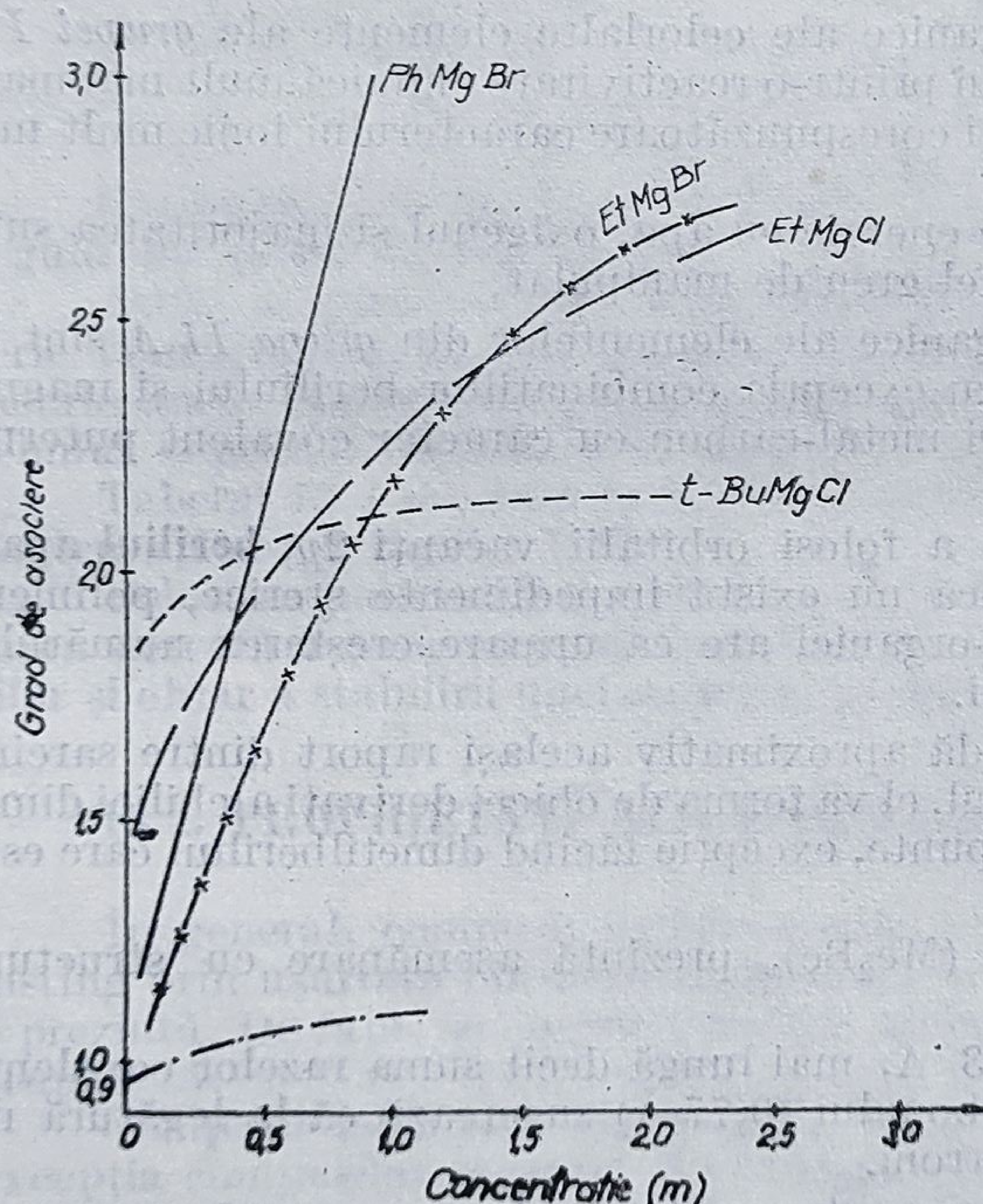


Figura 13.3. — Gradul de asociere al diferiților compuși organo-magnezieni în Et_2O.

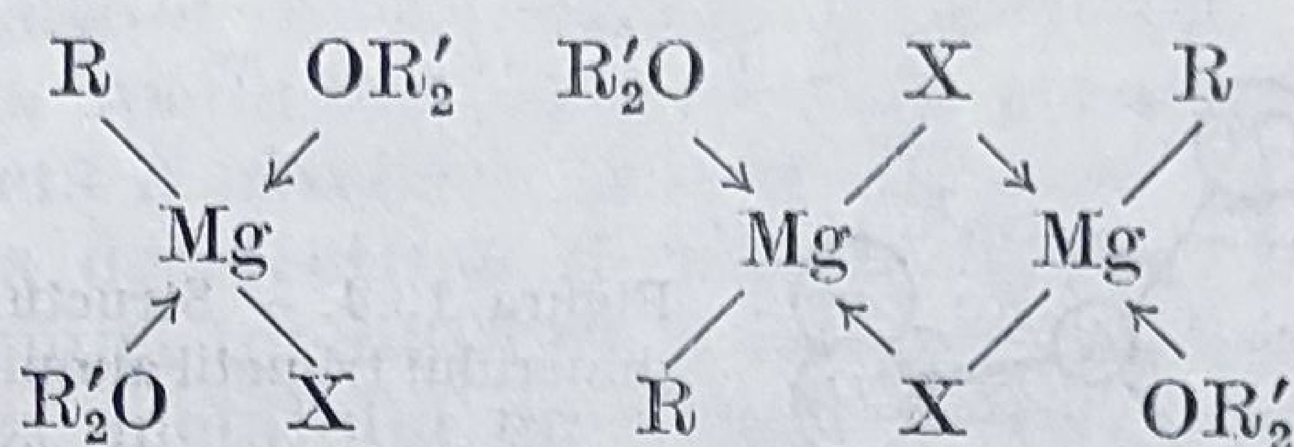
Proprietățile fizice indică un caracter predominant ionic. Sînt pulberi albe, foarte reactive, solubile în eter, insolubile în hidrocarburi.

În stare solidă sînt de forma generală: $RMgX \cdot 2\,OEt_2$, formulă confirmată de determinările efectuate prin difracție cu raze X.

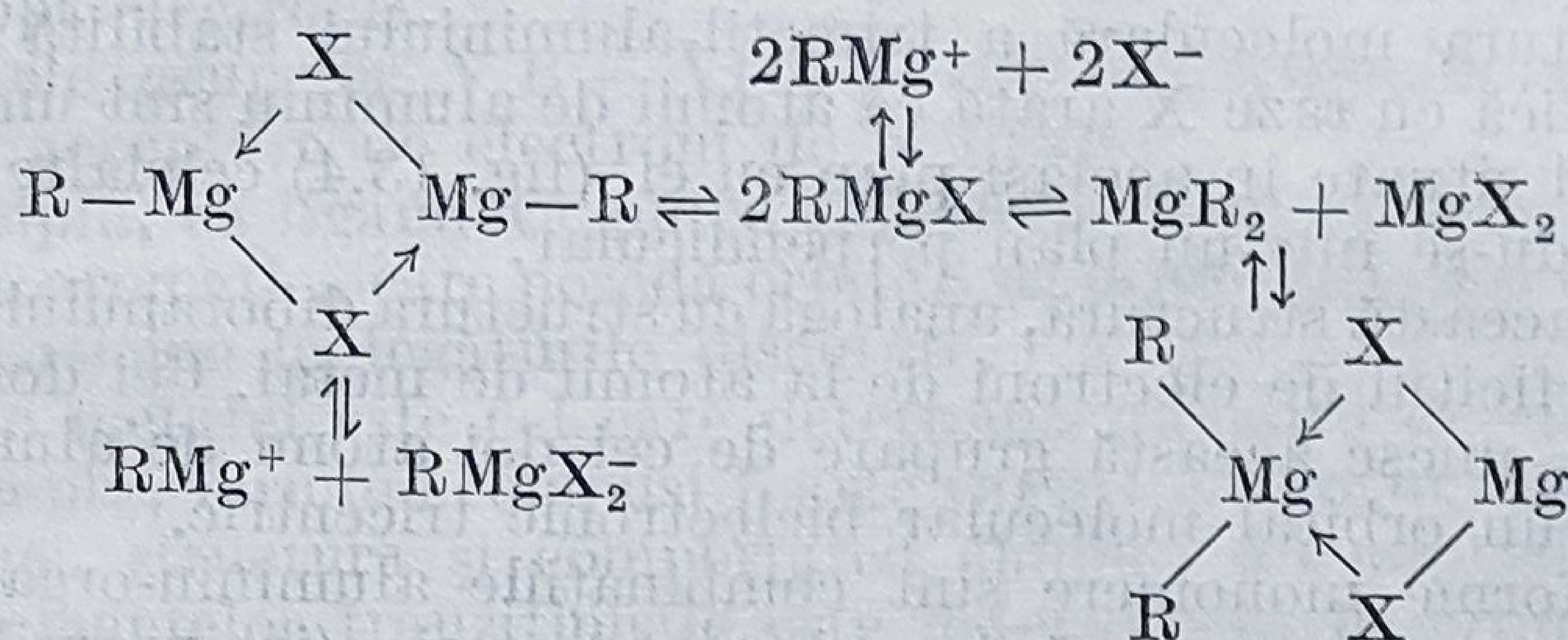
De exemplu în bromura de fenil magneziu, un atom de Mg este înconjurat tetraedric de Br, C_6H_5 și cei doi atomi de oxigen ai moleculelor de eter (Mg—C = 2,2 Å, Mg—Br = 2,4 Å, Mg—O = 2,0 Å).

În soluție însă, structura reactivilor Grignard este mai complexă și depinde de mulți factori: concentrație, natura solventului, natura grupării organice, natura halogenului, temperatură.

În soluție eterică se manifestă de fapt o dispută între capacitatea de coordinare a halogenului și cea a eterului față de magneziu. În funcție de această capacitate se pot forma eterați simpli, monomeri sau dimeri cu punți de halogen:



Structura și comportarea acestor derivați organo-magnezieni în soluție poate fi înțeleasă numai dacă se admite existența unor echilibre complexe care pot fi reprezentate schematic astfel (se neglijează solvatarea):



În solvenți puternic donori și în soluții diluate predomină speciile monomere; dimerizarea și eventual polimerizarea este favorizată de concentrații mari și solvenți slab donori.

Datorită reactivității lor moderate, dintre toți compușii metal-organici compușii organo-magnezieni sînt cei mai utilizați în sinteze; ei reacționează ușor cu donori de protoni conducînd la hidrocarburi; dintre derivații halogenați organici, reacționează numai cu halogenurile de alil și benzil.

Se adiționează cu ușurință la o serie de compuși organici cu funcțiuni (aldehide, cetone, esteri, nitrili etc.).

Celelalte metale ale grupei II A (Ca, Sr, Ba) formează un număr redus de compuși organo-metalici în care legătura metal-carbon are un caracter ionic mai pronunțat decît la beriliu și magneziu.

Combinațiile metal-organice ale calciului, stronțiului și beriliului prezintă o reactivitate ridicată și sînt foarte sensibili la acțiunea oxigenului și a apei.

O structură ionică certă au dovedit compușii ciclopentadienilici ai celor trei elemente.

Primii compuși *aluminiu*-organici au fost sintetizați în anul 1865, dar importanța lor a crescut în ultimii 30 de ani după descoperirea proprietăților lor catalitice în polimerizarea stereospecifică a olefinelor și după realizarea unor metode de sinteză industrială simplă și foarte ieftină din aluminiu, hidrogen și olefine (procedeul Ziegler).

În general aluminiul are tendința de a folosi complet orbitalii de valență disponibili și de aceea se întîlnesc structuri cu aluminiu tetracoor-

dinat realizați prin dimerizare chiar la compuși de tipul AlR_3 sau R_2AlX. Acest element formează o serie de compuși metal-organici.

Derivații trisubstituiți de forma AlR_3 formulați de obicei ca monomeri, sînt de fapt dimeri formați prin punți tricentrice.

Dimerizarea trimetil aluminiului, $Al(CH_3)_3$, se realizează prin punți metilice iar în cazul $Al(C_6H_5)_3$ și $Al(C_6H_5)_2(CH_3)$ prin punerea în comun a grupelor fenilice.

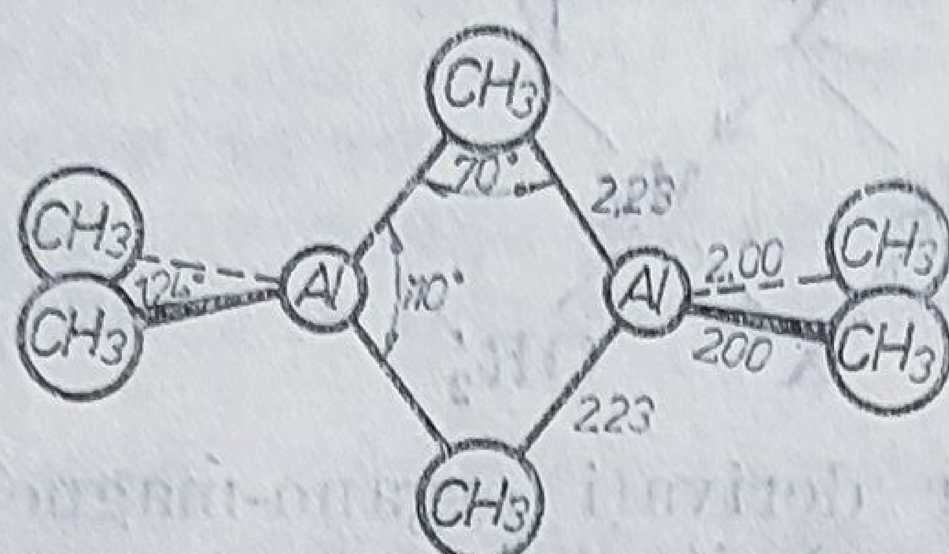


Figura 13.4. — Structura moleculară a dimerului trimetil aluminiului : $Al_2(CH_3)_6$.

În fază de vapori $Al(CH_3)_3$ este monomer, prezentînd o moleculă plană și indicînd o hibridizare sp^2 a aluminiului.

Structura moleculară a trimetil-aluminiului stabilită prin analiza cristalografică cu raze X arată că atomii de aluminiu sînt uniți prin două grupe metil situate în același plan cu ei (fig. 13.4) celelalte patru grupe metil aflîndu-se într-un plan perpendicular.

Prin această structură, analogă cu structura diboranului se suplinește în parte deficitul de electroni de la atomii de metal. Cei doi electroni ai grupei CH_3 unesc această grupare de cei doi atomi de aluminiu. Astfel ia naștere un orbital molecular bielectronic tricentric.

Tot forme monomere sînt combinațiile aluminiu-organice în care gruparea organică creează impedimente sterice (izo-propril, izo-butil).

Compușii aluminiu-organici care conțin aluminiu ca heteroatom sînt de obicei compuși heterociclici în care includerea aluminiului într-un sistem heterociclic poate forța menținerea stării tricoordinate.

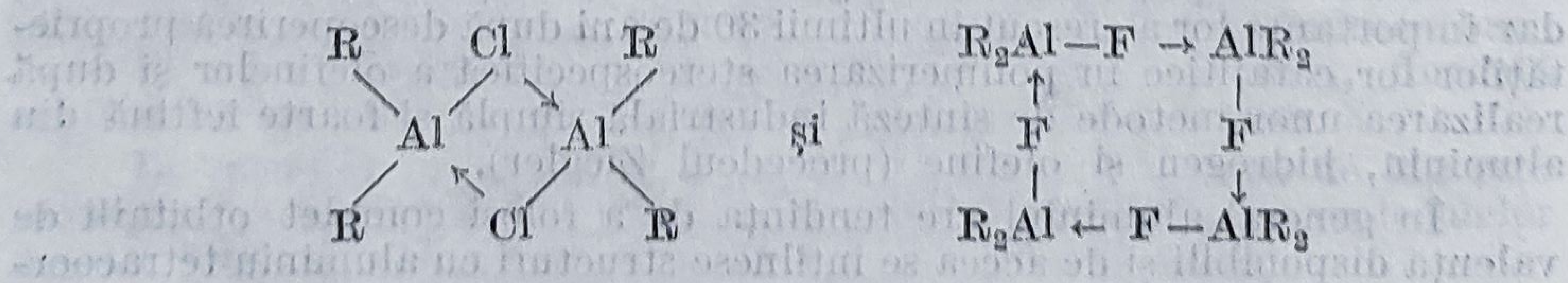
Datorită orbitalului vacant, compușii ALR_3 au o tendință pronunțată de a realiza o a patra legătură cu aluminiu, fie prin coordinarea unor liganzi neutri donori, fie prin stabilirea unei a patra legături $Al-C$ care echivalează cu coordinarea unui carbanion R^-.

Astfel de compuși sînt de forma $Al_3R \cdot L$ ($L =$ amine, eteri, fosfine etc.) respectiv R_3AlX ($X = F$, sau Cl, Br, I) sau $[R_3AlH]^-$ și chiar $[R_2AlH_2]^-$ și $[RAlH_3]^-$.

Deși aluminiul realizează în compușii pur anorganici numere de coordinație mai mari de patru, această tendință este foarte slabă în compușii metal-organici.

Compușii de tipul R_2Al-X în care $X =$ halogen, OR, NHR, NR_2 etc. sînt aproape întotdeauna polimerizați avînd structuri ciclice în care aluminiul este tetracoordinat.

Dintre aceștia menționăm halogeno-derivații aluminiu-organici care sînt de obicei dimeri cu punți de halogen sau fluorurile R_2AlF care sînt tetrameri ciclici :



Combinaţiile metal-organice ale aluminiului sînt foarte sensibile la umiditate şi sînt inflamabile în contact cu aerul.

Deşi prezintă aceste inconveniente sînt preparaţi la scară industrială datorită unei largi utilizări în industria de sinteză organică.

Celelalte elemente din grupa III A (Ga, In, Tl) formează compuşi metal-organici care prezintă multe proprietăţi asemănătoare cu ale compuşilor de aluminiu.

Formarea compuşilor metal-organici ai metalelor tranziţionale este dominată de tendinţa metalului de a realiza o configuraţie de gaz rar prin ocuparea completă a nivelelor $(n-1)d$, ns şi np. Aceasta se realizează prin acceptarea de electroni donaţi de ligand. De aceea, în cazul acestor metale predomină tendinţa de a forma complecşi cu liganzi organici capabili să doneze metalului un număr de electroni suficient pentru completarea configuraţiei de gaz rar. Elementele de la începutul seriilor tranziţionale, grupele III B şi IV B vor forma din această cauză combinaţii metal-organice mai puţin stabile, sau se vor combina cu liganzi capabili să doneze un număr mai mare de electroni (de exemplu ciclooctatetraena — donor de opt electroni).

Elementele grupelor V B — VIII B vor forma combinaţii metal-organice prin acceptare de electroni de la ligand.

În principiu, ca ligand va putea funcţiona orice moleculă organică nesaturată sau aromatică care posedă orbitali *pz* nehibridizaţi şi electroni π capabili să participe la legăturile discutate.

Deoarece metalul este cel care determină numărul de electroni pe care îi va accepta, formînd compuşi foarte variaţi cu un număr mare de liganzi organici, structura şi comportarea chimică a compuşilor metal-organici ai elementelor tranziţionale este determinată în primul rînd de natura ligandului, mai precis de numărul de electroni cu care acesta contribuie la realizarea configuraţiei de gaz nobil a metalului.

În complecşii π, numărul acestor electroni variază de la doi la opt şi deci liganzii utilizaţi în formarea combinaţiilor metal-organice ale elementelor tranziţionale pot fi: — liganzi donori de doi electroni (CO, izonitrili, carbene, olefine neconjugate);

— liganzi donori de trei electroni: gruparea π-alil;

— liganzi donori de patru electroni: butadiena, ciclobutadiena, ciclopentadiena π-C_5H_6 şi alte poliolefine;

— liganzi de cinci electroni: gruparea ciclopentadienil, π-C_5H_5, carborani etc.;

— liganzi de şase electroni: benzenul şi alte hidrocarburi aromatice;

— liganzi de şapte electroni: gruparea π-C_7H_7 (tropilin);

— liganzi de opt electroni: ciclooctatetraena.

Nu în toate cazurile liganzii respectivi folosesc integral electronii π disponibili. De asemenea, în cazul moleculelor ciclice, numărul electronilor π nu este egal cu numărul atomilor de carbon. Din aceste motive ligandul organic poate apare în compuşii metal-organici în diferite ipostaze din punct de vedere structural.

Pentru exemplificare, poate fi urmărită în sensul celor menţionate, ciclopentadiena, ligand identificat într-o gamă largă de compuşi metal-organici ai metalelor tranziţionale.

Prin cedarea unui proton, ciclopentadiena trece uşor în gruparea ciclopentadienil (π-C_5H_5) care funcţionează ca donor de cinci electroni π.

Foarte rar, gruparea-C_5H_5 se leagă de metal ca anion $C_5H_5^-$ în special în derivații metalelor din grupele A, sau în bis-ciclopentadienil-mangan care sînt compuși ionici și nu complecși π.

În figura 13.5 sînt ilustrate posibilitățile de legare a ciclopentadienei și grupei ciclopentadienil la metale, dovedind că acest ligand poate funcționa și ca donor de 4, 3 sau 2 electroni, iar uneori ca substituient legat de metal printr-o covalență normală.

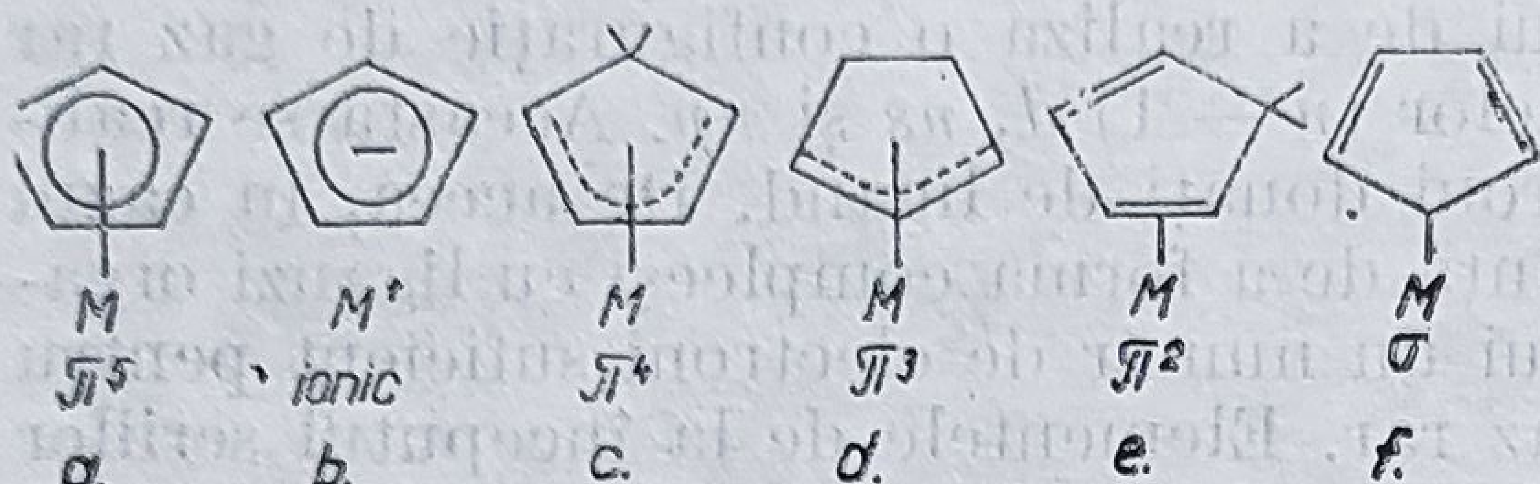


Figura 13.5. — Posibilități de legare a ciclopentadienei și ale grupării ciclopentadienil la metale.

Complecșii π ai metalelor tranziționale cu alchene sînt menționați în literatură odată cu obținerea sării lui Zeise, dar studiul lor sistematic s-a întreprins abia după ce s-a descoperit ferocenul și compușii înrudiți — compuși remarcabili prin structura lor bipiramidală și proprietățile neobișnuite.

În complecșii de acest tip, dubla legătură a alchenei ocupă o poziție de coordinare a metalului așa cum reiese și din figura 13.6.

Structura de bipiramidă centrosimetrică (structura sandwich) a ferocenului a fost propusă de R. B. Woodward în 1952 și verificată prin analiză structurală cu raze X, difracție cu electroni, precum și prin spectroscopie Raman și IR. Atomul de fier este situat în centru între cele două inele ciclopentadienice paralele, la distanță egală de cei 10 atomi de carbon.

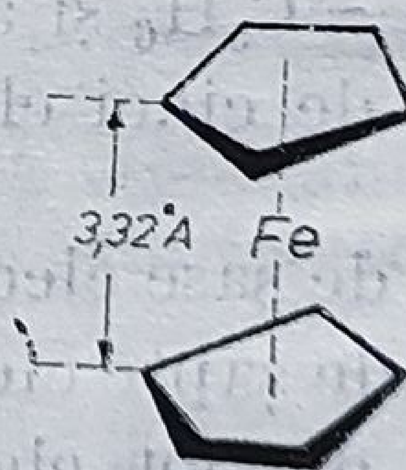
Distanțele interatomice C—C din fiecare inel sînt egale între ele și egale cu 1,41 Å.

Cele două sarcini ale fierului neutralizează sarcinile negative ale ionilor de ciclopentadienil.

Ferocenul se oxidează conducînd la cationul *ferociniu* $[Fe(C_5H_5)_2]^+$ albastru, ale cărui săruri sînt solubile în apă.

Compuși similari ai anionului ciclopentadienil s-au obținut și cu alte metale : Co, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Ru, Rh, etc.

Figura 13.6. — Structura ferocenului.



Ferocenul este diamagnetic dovedind ocuparea orbitalilor *d* parțial ocupați ai fierului, la formarea complexului.

În mod similar, dibenzencromul este un compus metal-organic cu structură asemănătoare tip sandwich.

13.3. METODE DE OBȚINERE

Metodele generale de obținere a compușilor metal-organici sînt puține ca număr, dar modul lor de aplicare poate varia mult de la un metal la altul.

Lucrările lui Eisch, Jones și Gilman descriu în detaliu aceste metode.

Trebuie menționat că există o serie de asemănări dar și deosebiri între metodele folosite pentru obținerea derivaților metalelor din grupele A și a celor din grupele B.

1. Reacția directă între metal și alchil sau aril halogenuri, este folosită pentru prepararea unui număr mare de derivați metal-organici.

Metoda este simplă și produșii obținuți au în cele mai multe cazuri importanță industrială.

Cel mai ușor reacționează Li, Mg, Al sau Zn, derivații metal-organici obținuți numărîndu-se printre cei mai reactivi compuși. Ei se folosesc cu succes în reacția cu alte metale care nu prezintă reactivitate față de halogenurile de alchil sau aril.

Datorită reactivității deosebite a acestor derivați este indicată folosirea atmosferei inerte în timpul sintezei, iar cînd se urmărește izolarea lor se recomandă conducerea sintezei în solvenți inerți care nu-i solvatează.

Sinteza derivaților alchil (sau aril) metalici este adescori afectată de termodinamica reacției.

Datele din literatură prezentate în special pentru reacția metalelor din grupele II B, III A și IV A cu halogenuri organice arată că în general, căldurile de formare ale alchililor metalici $\Delta H_f[M(CH_3)_x]$ sînt mai mici decît căldurile de formare ale halogenurilor metalice $\Delta H_f[MCl_x]$ și cresc în grupă cu masa atomică (figura 13.7).

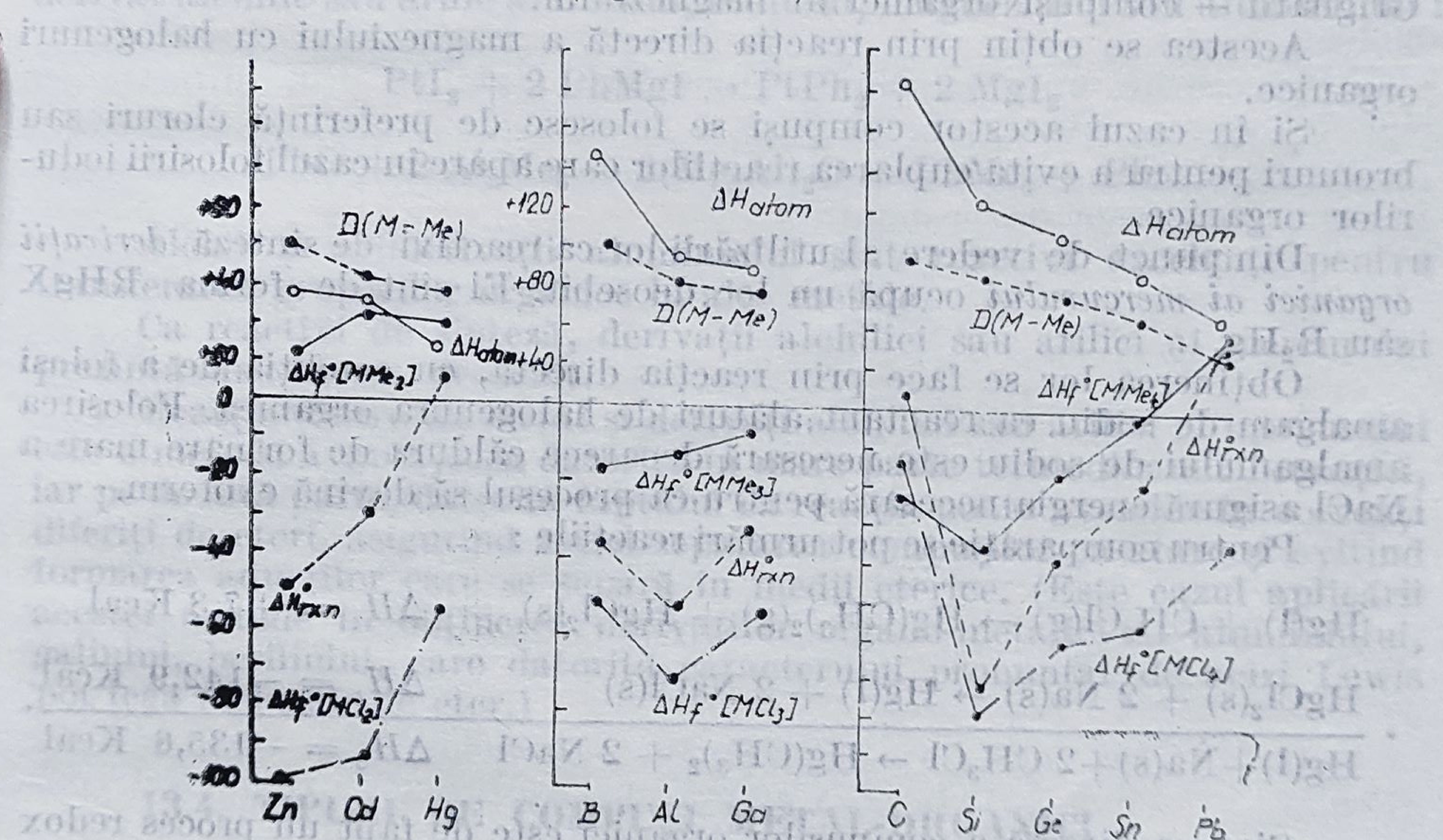


Figura 13.7. — Variația căldurilor de formare a alchililor metalici cu masa atomică a metalului.

Deci, tăria legăturii σ(M—C) scade cu creșterea masei atomice, reacția fiind astfel mai puțin exotermă.

Un alt factor care intervine în reacția de sinteză este *căldura de atomizare* a elementului, care scade în grupă, dar crește în perioadă de la stînga la dreapta.

Rezultanta celor doi factori menționați are ca urmare faptul că litiul și magneziul avînd o căldură de atomizare mică (160 kJ · at/g și

respectiv 146 kJ · at/g) reacționează la temperatura camerei, în timp ce aluminiul care are o căldură de atomizare mare (335 kJ · at/g), reacționează cu CH_3Cl la temperatură mai mare de 100° C. Trebuie menționat faptul că această metodă de sinteză nu se poate aplica în cazul metalelor foarte reactive : Na, K, Rb, Cs, deoarece compusul metal-organic format reacționează în continuare cu o nouă moleculă de compus halogenat formînd o hidrocarbură. Aceasta este de fapt reacția Würtz.

De aceea, alchil sau aril-sodiu derivații sînt preparați prin reacția sodiului cu derivați alchilici sau arilici ai mercurului — reacție folosită și pentru obținerea altor derivați metalici.

Așa cum s-a menționat, alegerea solventului în care are loc reacția are o deosebită importanță, deoarece produșii obținuți sînt sensibili la apă și oxigen.

De asemenea se evită folosirea iodurilor de alchil drept reactanți deoarece pot avea loc reacții secundare din care rezultă iodura metalului și o hidrocarbură, ca de exemplu în reacția :



$$2\,Li + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5\text{-}Li + LiI$$



$$C_2H_5\text{-}Li + C_2H_5\text{-}I \rightarrow C_4H_{10} + LiI$$

Clasa compușilor metal-organici este reprezentată de reactivii Grignard — compuși organici ai magneziului.

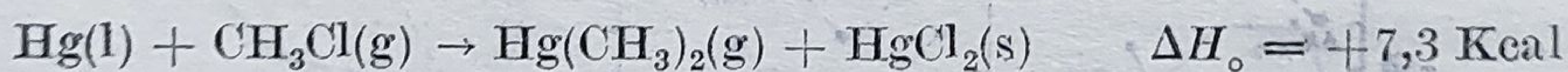
Acestea se obțin prin reacția directă a magneziului cu halogenuri organice.

Și în cazul acestor compuși se folosesc de preferință cloruri sau bromuri pentru a evita cuplarea reacțiilor care apare în cazul folosirii iodurilor organice.

Din punct de vedere al utilizării lor ca reactivi de sinteză *derivații organici ai mercurului* ocupă un loc deosebit. Ei sînt de forma RHgX sau R_2Hg.

Obținerea lor se face prin reacția directă, cu condiția de a folosi amalgam de sodiu ca reactant alături de halogenura organică. Folosirea amalgamului de sodiu este necesară deoarece căldura de formare mare a NaCl asigură energia necesară pentru ca procesul să devină exoterm.

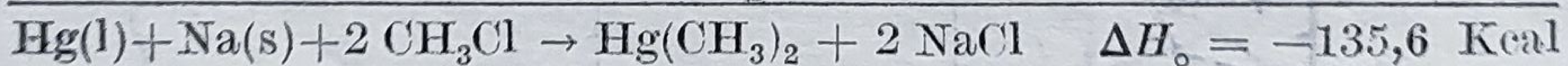
Pentru comparație se pot urmări reacțiile :



$$Hg(l) + CH_3Cl(g) \rightarrow Hg(CH_3)_2(g) + HgCl_2(s) \qquad \Delta H_o = +7{,}3\ \text{Kcal}$$



$$HgCl_2(s) + 2\,Na(s) \rightarrow Hg(l) + 2\,NaCl(s) \qquad \Delta H_o = -142{,}9\ \text{Kcal}$$



$$Hg(l) + Na(s) + 2\,CH_3Cl \rightarrow Hg(CH_3)_2 + 2\,NaCl \qquad \Delta H_o = -135{,}6\ \text{Kcal}$$

Sinteza directă a compușilor organici este de fapt un proces redox la care pot participa doar elementele puternic electropozitive. Așa se explică de ce borul nu poate forma alchili-bor prin această metodă, dar aluminiul, care este mai electropozitiv reacționează cu halogenuri de alchil în hidrocarburi ca solvenți :



$$2\,Al + 3\,C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_3\,Al_2I_3$$

Compușii obținuți se pot reduce cu sodiu sau magneziu la trialchilaluminiu :



$$(C_2H_5)_3Al_2I_3 + 3\,Na \rightarrow Al(C_2H_5)_3 + Al + 3\,NaI$$

De asemenea *germaniul și staniul* reacționează cu CH_3Cl formînd metilciclo-germaniu sau metilciclo-staniu chiar în absența catalizatorilor.

Randamentul de 50% în $(CH_3)_2SnCl_2$ obținut în urma reacției dintre staniu topit și CH_3Cl este în concordanță cu datele termodinamice menționate anterior.

Plumbul formează derivatul organo-metalic tetraetil-plumb $(C_2H_5)_4Pb$ prin reacția dintre C_2H_5-Cl și aliajul Na—Pb.

Această reacție confirmă de asemenea valoarea mai mică a căldurii de formare a derivatului organo-metalic comparativ cu căldura de formare a halogenurii metalice : $\Delta H_{o PbCl_4} = +68{,}3$ Kcal ; $\Delta H_{o Pb(C_2H_5)_4} = -249{,}6$ Kcal.

În ultimii 20 de ani, literatura menționează o serie de date cu privire la formarea derivaților metal-organici ai metalelor tranziționale prin reacția directă dintre metalul adus în stare de vapori și halogenura de alchil sau aril.

Halogenurile de alchil sau aril pot însă reacționa și cu halogenuri metalice sau cu oxizi.

Reacția agenților de alchilare anionici cu halogenuri metalice sau oxizi este cea mai folosită metodă pentru obținerea unei legături σ-metal-carbon.

Reacția se desfășoară între o halogenură metalică sau un oxid și un derivat alchilic sau arilic al litiului, sodiului, magneziului sau aluminiului :



$$PtI_2 + 2\,PhMgI \rightarrow PtPh_2 + 2\,MgI_2$$



$$PbO + 2\,Al_2Me_6 \rightarrow 2(Me_2Al)_2O + PbMe_4 + Pb$$

Alchil și arilderivații aluminiului sînt reactivi excelenți pentru transferarea grupărilor organice la alte metale.

Ca reactivi de sinteză, derivații alchilici sau arilici ai mercurului prezintă un interes deosebit.

Reacția dintre un metal și derivați alchilici sau arilici ai mercurului este o metodă avantajoasă datorită în mare parte termodinamicii reacției, iar pe de altă parte, datorită faptului că reacția poate avea loc în solvenți diferiți de eteri, asigurînd astfel separarea compușilor ca atare și evitînd formarea aducților care se separă în medii eterice. (Este cazul aplicării acestei metode în obținerea derivaților organo-metalici ai aluminiului, galiului, beriliului, care datorită caracterului pronunțat de acizi Lewis pot lega molecule de eter.)

13.4. TIPURI DE COMPUȘI METAL-ORGANICI

Metal-carbonilii sînt compuși ai metalelor cu oxidul de carbon. Primul metal-carbonil, $Fe(CO)_5$, a fost sintezizat în 1890. Ulterior s-au sintetizat carbonilii de cobalt (1910), molibden (1910), de crom (1926), wolfram (1928), ruteniu (1936) și iridiu (1940).

Cercetările în chimia metal-carbonililor s-au extins mult după 1950, interesul cercetărilor fiind susținut de marea lor reactivitate chimică și de compozițiile neobișnuite.

Compoziția metal-carbonililor se poate stabili și poate fi înțeleasă cu ajutorul regulii EAN.

Printre reacţiile cele mai comune ale acestor compuşi se pot menţiona:
— reducerile cu formare de anioni;
— scindări cu formare de halogenuri metal-carbonilice;
— reacţii de substituţie a monoxidului de carbon cu alţi liganzi;
— reacţii de condensare;
— reacţii de disproporţionare cu formare de anioni şi cationi metal-carbonilici.

O caracteristică a acestei clase de compuşi este aceea că funcţionînd ca liganzi au molecule de monoxid de carbon fixate prin legături M—C de tip σ şi π-dative. Astfel putem deosebi metal-carbonilii nesubstituiţi, compuşi în care liganzii sînt formaţi numai din molecule de CO, şi metal-carbonili substituiţi, compuşi micşti în care alături de molecule de CO se găsesc şi alte specii de liganzi cum sînt: fosfinele, dienele, conjugate sau ciclice, π-ciclopentadienil etc.

La rîndul lor metal-carbonilii nesubstituiţi pot fi: mononucleari, polinucleari, heteronucleari, anioni şi cationi metal-carbonilici.

Metal-carbonilii mononucleari posedă structurile aşteptate pentru numerele de coordinare ale metalelor respective care îşi realizează configuraţia gazului nobil imediat următor.

În figura 13.8 este redată structura unor metal-carbonili mononucleari.

Structurile unor carbonili binucleari, stabilite prin difracţie cu raze X, sînt redate în figura 13.9.

Tendinţa de formare a unor anioni izoelectronici cu metal-carbonilii neutri este extrem de pronunţată.

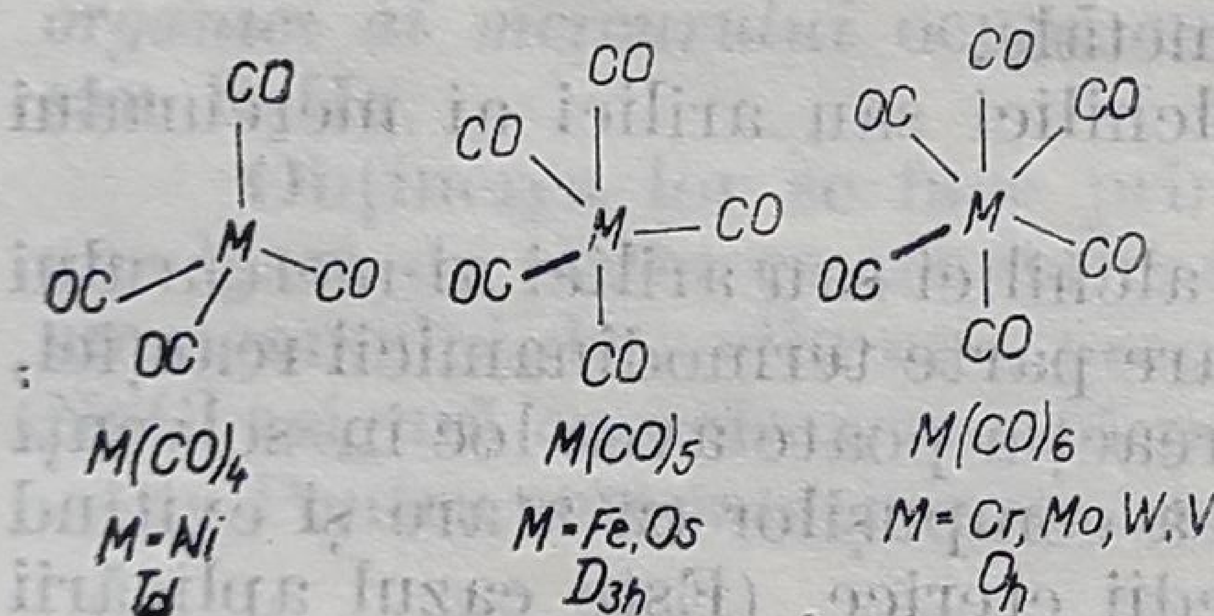


Figura 13.8. — Structura metal-carbonililor mononucleari.

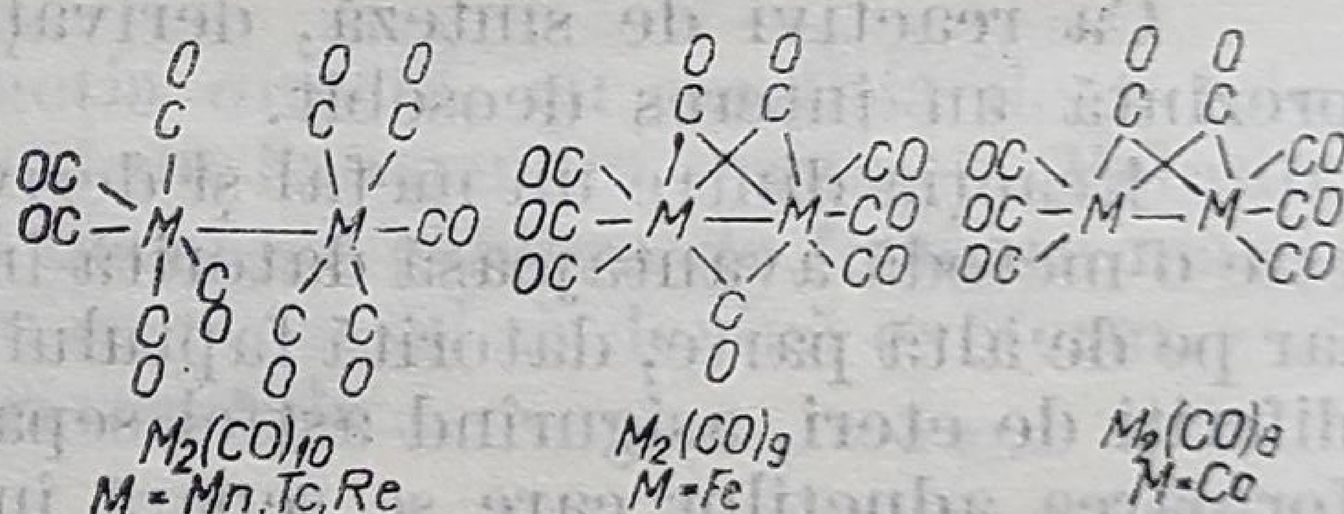


Figura 13.9. — Structura metal-carbonililor binucleari.

În anionii de forma $[Cr(CO)_5]^{2-}$ — provenit din $Cr(CO)_6$ sau $[Fe(CO)_4]^{2-}$ — din $Fe(CO)_5$ etc., anionii metal-carbonilici realizează configuraţia gazului nobil următor.

În tabelul 13.5 sînt trecuţi o serie de anioni metal-carbonilici cunoscuţi.

Cationii metal-carbonilici binari, $Mn(CO)_x^+$ sînt în general puţin studiaţi. Dintre aceştia, s-au urmărit în special derivaţii substituiţi cu fosfine (tab. 13.6) şi o serie de liganzi organici.

Se cunosc de asemenea o serie de compuşi care conţin monoxid de carbon şi halogeni coordinaţi simultan la metal, compuşi cunoscuţi sub numele de halogenuri metal-carbonilice.

Tabelul 13.5. Anioni metal-carbonilici

V	VI	VII	VIII		
$V(CO)_6^-$	$Cr(CO)_5^{2-}$ $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ $Cr_2(CO)_9^{4-}$ $Cr_3(CO)_{14}^{2-}$	$Mn(CO)_5^-$ $Mn_2(CO)_6^{2-}$	$Fe(CO)_4^-$ $Fe_2(CO)_8^{2-}$ $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ $Fe_4(CO)_{13}^{2-}$	$Co(CO)_4^-$ $Co_6(CO)_{15}^{2-}$ $Co_6(CO)_{14}^{4-}$	$Ni_2(CO)_6^{2-}$ $Ni_3(CO)_8^{2-}$ $Ni_4(CO)_9^{2-}$ $Ni_5(CO)_9^{2-}$
$Nb(CO)_6^-$	$Mo(CO)_5^{2-}$ $Mo_2(CO)_{10}^{2-}$ $Mo_3(CO)_{14}^{2-}$	$Tc(CO)_5^-$	$Ru(CO)_4^{2-}$	$Rh(CO)_4^-$ $Rh_6(CO)_{14}^{4-}$ $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$ $R_{12}(CO)_{30}^{2-}$	
$TaCO)_6^-$	$W(CO)_5^{2-}$ $W_2(CO)_{16}^{2-}$	$Re(CO)_5^-$ $Re_4(CO)_{16}^{2-}$			

Tabelul 13.6. Cationi metal-carbonilici

VII	VIII		
$Mn(CO)_6^+$ $Mn(CO)_5(PPh_3)_2^+$ $Mn(CO)_5PPh_3^+$	$HFe(CO)_5^+$ $HFe(CO)_3(PPh_3)_2^+$ $Fe(CO)_2(PPh_3)I_2^+$	$Co(CO)_3(PPh_3)_2^+$ $Co(CO)_4(PPh_3)$	
$Tc(CO)_6^+$ $Tc(CO)_4(PPh_3)_2^+$	$HRu_3(CO)_{12}^+$		$Pd(CO)(PPh_3)_2Cl^+$
$Re(CO)_6^+$ $Re(CO)_4(PPh_3)_2^+$	$HOs_3(CO)_{12}^+$ $Os(CO)_4(PPh_3)_2^+$ $HOs(CO_3)(PPh_3)_2^+$ $ClOs(CO)_3(PPh_3)_2^+$ $Cl_2Os(CO)_2(PPh_3)_2^+$	$Ir(CO)_3PPh_3)_2^+$ $Ir(CO)_2(PPh_3)_3^+$ $IrH_2(CO)_2(PPh_3)_2^+$ $IrH_2(CO)(PPh_3)_3^+$	$Pt(CO)(PPh_3)_2X^+$

COMPUȘI METAL-ORGANICI CU CARBON DONOR π

Marea majoritate a complecșilor metalici cu liganzi π-donori includ metalele tranziționale în stări de oxidare joase și în special metalele grupelor VI B – VIII B.

Astfel, metalele tranziţionale pot forma combinaţii complexe cu olefine ca liganzi, în care legătura dublă C=C contribuie cu doi electroni la realizarea numărului atomic efectiv al metalului.

Primul compus obţinut între o olefină şi un metal tranziţional este „sarea lui Zeise" $K[PtCl_3C_2H_4]$ obţinută în 1827.

Studii röntgenografice efectuate pe acest compus au arătat că olefina este aşezată perpendicular pe planul ecuatorial, ocupînd o poziţie coordinativă în vecinătatea atomului de platină tetracoordinat.

În general, olefinele şi poliolefinele formează un număr mare de compuşi cu aproape toate metalele tranziţionale. Stabilitatea acestor compuşi variază atît cu natura metalului cît şi a olefinei.

Monoolefinele ocupă o singură poziţie coordinativă la metal ca ligand monodentat.

La poliolefinele cu legături duble izolate, fiecare legătură dublă C=C funcţionează ca donor-acceptor independent, ceea ce determină două situaţii diferite:

— două sau mai multe grupări C=C se leagă de acelaşi atom metalic;

— două sau mai multe grupări C=C se leagă de atomi metalici diferiţi — olefine funcţionînd ca punte.

În figura 13.10 sînt redate metalele tranziţionale pentru care s-au preparat compuşi metal-organici cu olefine ca liganzi monodentaţi.

Olefinele pot dona şi mai mult de doi electroni π. Se cunosc compuşi în care olefinele pot dona 4, 6 şi 8 electroni π.

De exemplu gruparea alil se poate lega de metal donînd trei electroni π. Molecula de π-ciclopentadienă donează trei perechi de electroni π (6 electroni π) etc.

În complecşii π-alilici, gruparea π-alil se leagă de metal simetric, în aşa fel încît planul grupării π-C_3H_5 este aproximativ perpendicular pe direcţia legăturii metal-alil. Existenţa acestui mod de legare a fost confirmată pe compusul paladiului de forma $[(\pi\text{-}C_3H_5)PdCl]_2$ analizat prin spectre de vibraţie şi de difracţie cu raze X.

În general, liganzii care conţin duble sau triple legături în catene liniare se coordinează de preferinţă la metale cu stări de oxidare de la −1 la +2.

Analog compuşilor cu olefine s-au obţinut şi o serie de compuşi cu *acetilene*, în care hidrocarbura poate funcţiona ca donor de 4 electroni.

M–‖	Sc	Ti	V	(Cr)	(Mn)	(Fe)	Co	(Ni)	(Cu)	Zn
	Y	Zr	Nb	(Mo)	Tc	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)	Cd
	La	Hf	Ta	(W)	(Re)	Os	Ir	(Pt)	Au	Hg

Figura 13.10. — Metale care formează complecşi cu olefine monodentate.

Acetilenele pot reacţiona cu derivaţii metal-carbonilici sau cu alţi compuşi ai metalelor tranziţionale conducînd la o mare varietate de compuşi.

Acetilena se poate coordina la metal în două moduri:

— fără să sufere vreo modificare,

— în reacţia cu compusul metalului tranziţional, ea se poate transforma într-o altă moleculă organică — care funcţionează mai departe ca ligand.

Numărul compuşilor din prima categorie este mic şi au o stabilitate moderată.

Din a doua categorie fac parte compuşii obţinuţi prin reacţia dintre carbonilii de fier şi derivaţi ai acetilenelor.

Tot din categoria compuşilor cu carbon donor π putem menţiona şi *compuşii cu donori π-ciclici.*

Cele mai importante combinaţii metal-organice de acest tip sînt metalocenele (compuşi cu π-ciclopentadiena) şi metalobisarenele (compuşi cu benzenul, avînd ca reprezentanţi ferocenul şi respectiv dibenzencromul).

În tabelele 13.7 şi 13.8 sînt prezentaţi o serie de metalocene şi metalobisarene sintetizate şi proprietăţile lor caracteristice.

Tabelul 13.7. Proprietăţile unor metaloceni comuni

Compus	Culoare	Punct de topire (°C)	Observaţii
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti$	Verde închis	200	Există ca : $[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_2$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$	Roşu purpuriu	167	Există ca : $[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_2$ $\mu = 3{,}84\ M_{B-P}$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr$	Roşu închis	173	Foarte sensibil la aer $\mu = 3{,}20\ M_{B-P}$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Mo_x$	Solid roşu-brun		Diamagnetic
$\pi\text{-}C_5H_5)_2W_x$	Solid roşu		
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Mn$	Brun închis	173	Sensibil la aer ; hidrolizează cu scindare caracteristică ; $\mu = 5{,}86\ M_{B-P}$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$	Portocaliu	173	Stabil la aer ; poate fi oxidat chimic la un solid albastru-verde
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$	Purpuriu negru	174	Sensibil la aer; se oxidează la $[(C_2H_5)_2Co]^+$ stabil ; galben ; $\mu = 1{,}73\ M_{B-P}$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni$	Verde închis	173	Se oxidează în aer pentru a forma $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni]^+$ destul de nestabil, de culoare galben-portocaliu $\mu = 2{,}86\ M_{B-P}$

Tabelul 13.8. Proprietăţile unor compuşi ai metalelor cu π-bisarene

Compus	Culoare	Punct de topire (°C)	Observaţie
$(\pi\text{-}C_6H_6)_2V$	Negru	227	În aer se oxidează repede formînd un cation roşu-brun $(C_6H_6)_2V^+$
$(C_6H_5F)_2V$	Roşu		Sublimează ; sensibil la aer
$(C_6H_6)_2Cr$	Brun-negru	284	Se oxidează uşor formînd cationi galbeni $[(C_6H_6)_2\ Cr]^+$
$(C_6H_5Cl)_2Cr$	Verde-oliv	89—90	Sublimează ; sensibil la aer
$(C_6H_5F)_2Cr$	Galben	96—98	Sublimează ; sensibil la aer
$[1,4\text{-}C_6H_4(CF_3)_2]_2Cr$	Chihlimbariu	150—152	Stabil la aer pînă la 266° C
$(C_6H_6)_2Mo$	Verde	115	Foarte sensibil la aer
$(C_6H_6)_2W$	Galben	160	Mai puţin sensibil la aer faţă de omologul său cu molibden
$C_6(CH_3)_6Mn^+$	Roz-alb	—	Diamagnetic
$C_6(CH_3)_6Fe^{2+}$	Portocaliu	—	Poate fi redus cu ditionit într-un complex violet de Fe(I) şi într-un complex negru, paramagnetic ($2e^-$) de Fe(O) extrem de sensibil la aer
$(C_6CH_3)_6CO^+$	Galben	—	Paramagnetic ($2e^-$)

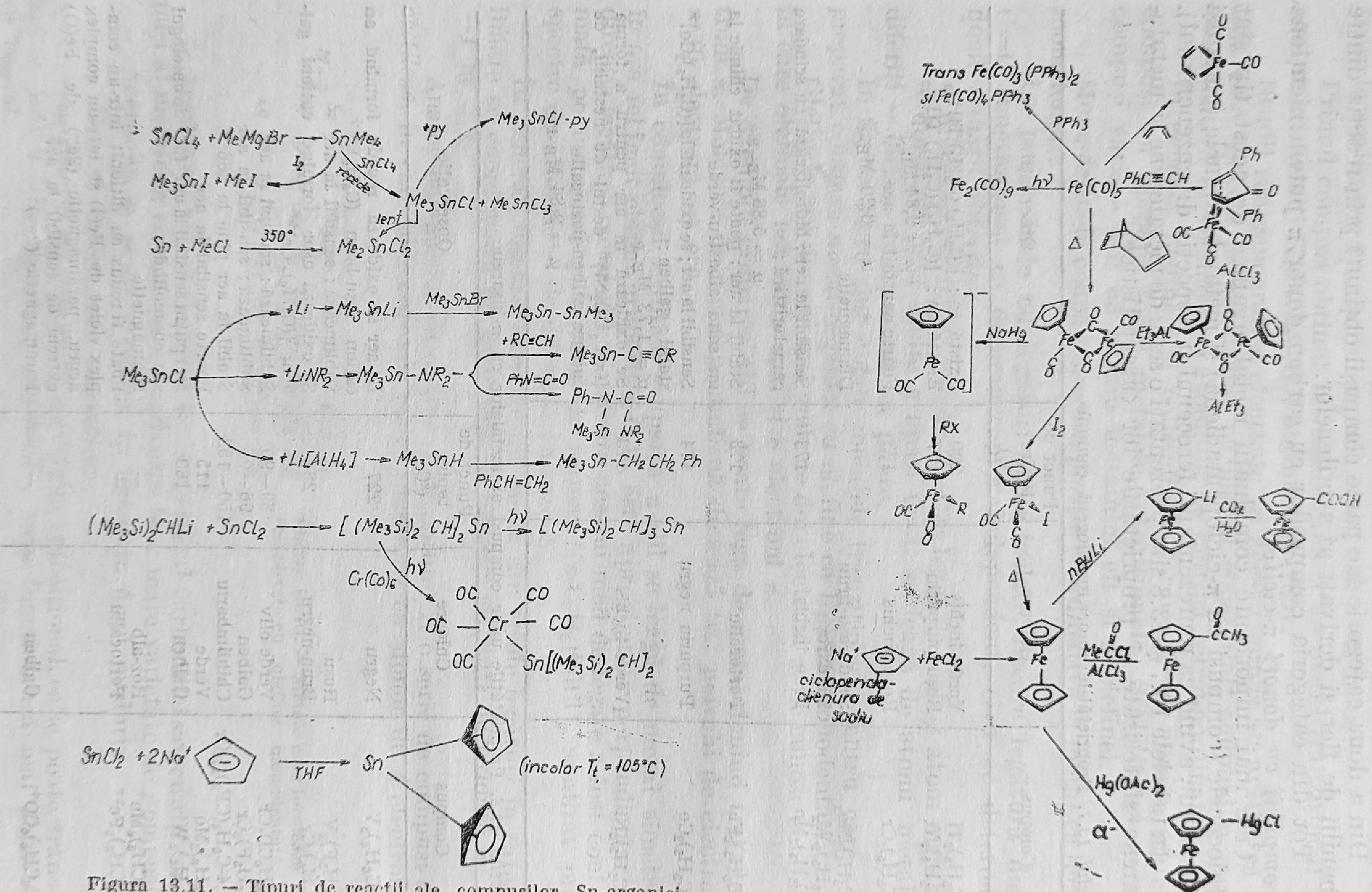


Figura 13.11. — Tipuri de reacții ale compușilor Sn-organici.

Figura 13.12. — Tipuri de reacții ale compușilor Fe-organici.

Compușii metal-organici participă la o serie de reacții studiate în literatură atît din punct de vedere termodinamic cît și cinetic sau structural.

Fiecare tip de compus-organic poate lua parte la mai multe tipuri de reacții.

În figurile 13.11, 13.12, 13.13 sînt ilustrate pentru exemplificare cîteva din principalele reacții ale compușilor organici ai fierului, ale compușilor metal-organici ai staniului și ale molibdenocenului.

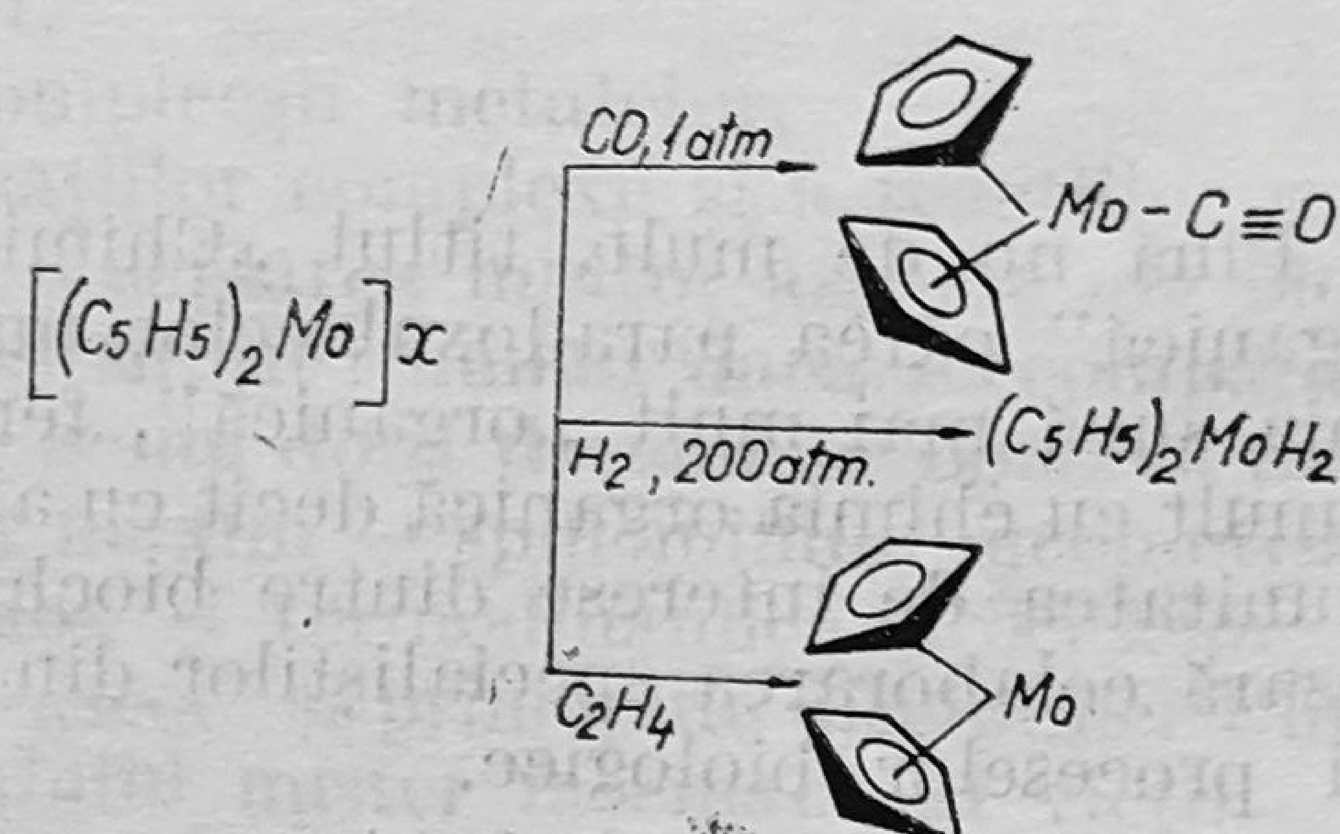


Figura 13.13. — Tipuri de reacții ale molibdenocenului.

CAPITOLUL 14

UNELE ASPECTE ALE CHIMIEI BIOANORGANICE

Pînă nu de mult, titlul ,,Chimie bioanorganică'' sau ,,Biochimie anorganică'' părea paradoxal celor mai mulți cercetători, deoarece biochimia sună mai mult ,,organică'', fenomenele biochimice fiind asociate mai mult cu chimia organică decît cu alte domenii specializate ale chimiei. Comunitatea de interese dintre biochimie și chimie anorganică a făcut necesară colaborarea specialiștilor din cele două domenii în scopul elucidării proceselor biologice.

Conceptul de ,,chimie bioanorganică'' propagă ideea implicării ionilor metalici în procesele biologice și se poate defini ca o aplicare a principiilor chimiei coordinative a metalelor la procesele biologice.

Cei mai mulți compuși de coordinare biologici sînt macromolecule. De aceea, trebuie acordată atenție atît chimiei metalului, cît și porțiunii organice a moleculei. Între cele două componente se realizează o relație de intercondiționare: componenta organică, de regulă o proteină, din cauza complexității sale structurale, poate impune metalului anomalii stereochimice, distanțe metal-ligand neobișnuite, influențînd reactivitatea metalului. La rîndul său, ionul metalic poate influența aranjamentul electronic, aspectele structurale, modificînd reactivitatea proteinei.

Pentru înțelegerea fenomenelor biologice, legate de compușii de coordinație implicați în diferite proteine, este absolut necesar să se cunoască aspectele esențiale ale chimiei combinațiilor complexe; în acest mod, se realizează o relație între compușii de coordinație biologici și complecșii anorganici ,,model''. Studierea acestor combinații complexe model, simple în comparație cu cele din sistemele biologice, ușurează elucidarea multor mecanisme ale proceselor vitale. Modelele studiate frecvent pentru hemoglobină, clorofilă, vitaminele B_{12} au permis elucidarea multor aspecte structurale și de mecanism de sinteză ale macromoleculelor biologice. Au fost atinse performanțe deosebite în laborator, cum au fost sintezele *in vitro* ale clorofilei, vitaminele B_{12} și recent a hemului.

Combinațiile complexe au găsit o relativ recentă și răsunătoare aplicare în terapia antimicrobiană și bacteriostatică, deschizînd perspective promițătoare în medicină, prin efectele antitumorale ale unor combinații complexe ale platinei, aplicate cu succes în chimioterapia cancerului la om.

Chimia bioanorganică, disciplină nouă, de graniță a științei, cunoaște astăzi o dezvoltare rapidă avînd în vedere atît rolul vital al bioelementelor în procesele fundamentale ale organismelor vii, cît și implicațiile interacțiunii agenților poluanți cu sistemele vii. Apariția pe plan mondial în ultimele două decenii, a unor monografii, cît și a revistei *Journal of Inorganic Biochemistry*, precum și pe plan național a unor lucrări (,,*Elemente de chimie bioanorganică*'', ,,*Implicații biologice și medicale ale chimiei anor-*

ganice", „*Implicații biomedicale ale combinațiilor complexe*") indică preocupările serioase din acest domeniu atît în străinătate, cît și în țara noastră.

Preluînd și aplicînd la studiul sistemelor biologice unele aspecte proprii chimiei anorganice și chimiei coordinative, cum ar fi :
— alterarea forței electromotoare prin complexare,
— stabilizarea complecșilor prin efectele cîmpului liganzilor,
— caracterul de clasă *a* sau *b* al ionilor metalici și liganzilor,
— cataliza prin ioni metalici,
— geometria preferată de complecșii metalelor,
— energetica formării combinațiilor complexe și a reacțiilor redox,
chimia bioanorganică a cîștigat în elucidarea multor aspecte ale biochimiei. Efectul este în general sensibil simțit ; numai dacă se compară un text recent de biochimie cu unul de acum două decenii se observă accentele puse pe ionii metalici tip spin maxim — spin minim, geometria de coordinare, configurație, reacții redox și termodinamica proceselor biochimice. Se pot deci combina datele „seci" și principiile disciplinei Chimie anorganică cu ciudatul dar rezolvabilul mister fascinant al vieții.

14.1. ELEMENTELE CHIMICE DIN SISTEMELE BIOLOGICE

Din totalul elementelor chimice cunoscute, natura a selectat aproximativ 52, care intră în compoziția materiei vii. Adaptarea acestora la nevoile organismelor vii, după schema : otravă — impurităţii tolerabile — elemente utile — elemente esențiale, s-a realizat în decursul evoluției vieții ; în orice organism viu apar constant 40—43 elemente (denumite bioelemente), dintre care 25 sînt elemente esențiale pentru structura și funcționalitatea sa. Aceste elemente se încadrează printre cele frecvent întîlnite și în scoarța terestră, ceea ce demonstrează că selecția naturală a înlăturat dependența organismelor vii de elemente mai puțin accesibile. Șase din cele 25 elemente esențiale (carbon, azot, hidrogen, oxigen, fosfor, sulf) constituie baza edificiului materiei organice vii (proteine, glicogen, amidon, lipide și acizi nucleici).

Un procent de 99,9% din atomii organismului uman corespund la 11 elemente (hidrogen, carbon, azot, oxigen, sodiu, magneziu, fosfor, sulf, clor, potasiu, calciu), dintre care numai patru cu caracter metalic (sodiu, potasiu, magneziu, calciu). Ionii K^+ și Mg^{2+} se află în compoziția celulelor, iar ionii Na^+ și Ca^{2+} în plasma înconjurătoare ; împreună cu principalii anioni Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, formează cei șapte ioni care mențin neutralitatea electrică a fluidelor și celulelor, avînd un rol important în menținerea volumului corespunzător de lichid al sîngelui și al altor fluide ale organismului.

Fără a minimaliza rolul biologic al celor patru ioni ai metalelor ușoare menționate mai sus, trebuie subliniat că nu se pot concepe reacțiile biochimice în absența unor ioni ai metalelor grele, respectiv ai metalelor tranziționale. Unele din însușirile fundamentale ale acestor ioni, printre care dimensiunile lor mici (volum și rază), structură electronică complicată, masa atomică mare, sarcină mare și variabilă, potențiale redox, explică indispensabilitatea lor pentru procesele biologice, respectiv importanța covîrșitoare a acestor ioni în procesele fundamentale care stau la baza vieții.

Aceşti ioni se găsesc în organismul animal în cantităţi foarte mici (concentraţii 10^{-6} sau 10^{-9} g/g, în concentraţii mari fiind toxici), din aceste motive numindu-se *microelemente esenţiale*. Microelementele esenţiale se găsesc în organism sub formă de combinaţii complexe chelate, organizate în cadrul unor edificii, adesea gigantice, numite în mod curent macromolecule (sau sisteme macrociclice), cum sînt : porfirinele, proteinele, glucidele, lipidele etc., intrînd în compoziţia metal-enzimelor (Zn, Cu, Mn, Mo, Co, Cr, Fe, V) sau ca activatori ai enzimelor.

Un element este considerat esenţial pentru organismele vii, dacă : a) este prezent în toate ţesuturile normale ale materiei vii, în concentraţii aproape constante de la animal la animal ; b) suprimarea lui induce reproductibil aceleaşi modificări structurale şi fiziologice, indiferent de speciile studiate ; c) administrarea lui evită şi înlătură simptomele produse şi reface modificările biochimice produse în lipsa lui.

În general, complecşii biologic activi ai acestor microelemente esenţiale sînt implicaţi în :

— sinteza şi degradarea moleculelor biologice fundamentale,
— blocarea sau substituirea unor grupări funcţionale,
— transportul oxigenului la ţesuturi,
— reacţii redox celulare,
— transferul de energie, etc.

După abundenţa şi importanţa lor în metal-enzime, metalele au fost încadrate în seria : Fe > Mg > Mn > Zn > Cu > Co > Mo > V ; ionii divalenţi ai elementelor mai uşoare sînt activatori ai enzimelor, în timp ce ionii microelementelor mai grele, cu stări de oxidare superioare, manifestă acţiune inhibitoare.

Merită să fie menţionat că modificarea concentraţiei unui microelement, ca rezultat al interacţiunii mai multor factori (alimentaţie, mediu înconjurător, resorbţie activă sau pasivă, depozitare, etc.) poate constitui cauza sau efectul unei îmbolnăviri. De exemplu, s-au înregistrat nivele crescute de ioni de cupru şi scăzute de ioni de zinc în ser în cazul infarctului miocardic, aterosclerozei, hipertensiunii, cirozei hepatice, leucemiei, etc.

14.2. METAL-PORFIRINE

Cea mai importantă clasă de compuşi metalici din sistemele biologice este aceea care cuprinde complecşii ionilor metalelor cu liganzii porfirinici. Porfirinele sînt o clasă de macrocicli cu azot derivaţi de la porfină (un tetrapirol nesubstituit) (fig. 14.1a). Porfirinele se pot obţine, în afară de căile biosintetice, din formaldehidă şi amoniac în arc de plasmă şi în reactoare cu pat fluidizat. Sînt molecule relativ stabile ; au fost găsite nu numai în mediile biologice, ci şi în meteoriţi şi în solul lunar.

Porfirina este un sistem macrociclic tetrapirolic cu duble legături conjugate şi diferiţi substituenţi ataşaţi la perimetru. Capacitatea donoare sau acceptoare a acestor substituenţi poate afecta orbitalele moleculare delocalizate ale complexului şi astfel poate modifica proprietăţile acestuia. Porfirinele pot accepta doi ioni de hidrogen pentru a forma un diacid cu sarcină +2 sau pot ceda doi protoni pentru a deveni un anion cu sarcină —2. Această din urmă posibilitate a porfirinelor conduce la complecşi

porfirinici cu ionii metalici (în mod obişnuit divalenţi), denumiţi *complecşi metal-porfirină*. Pe baza dimensiunilor razelor de legătură covalentă se poate estima că o legătură dintre un atom de azot şi un atom metalic din prima serie tranziţională trebuie să fie de ~2 Å. Mărimea „golului" din centrul ciclului porfirinic este ideală pentru acomodarea metalelor din

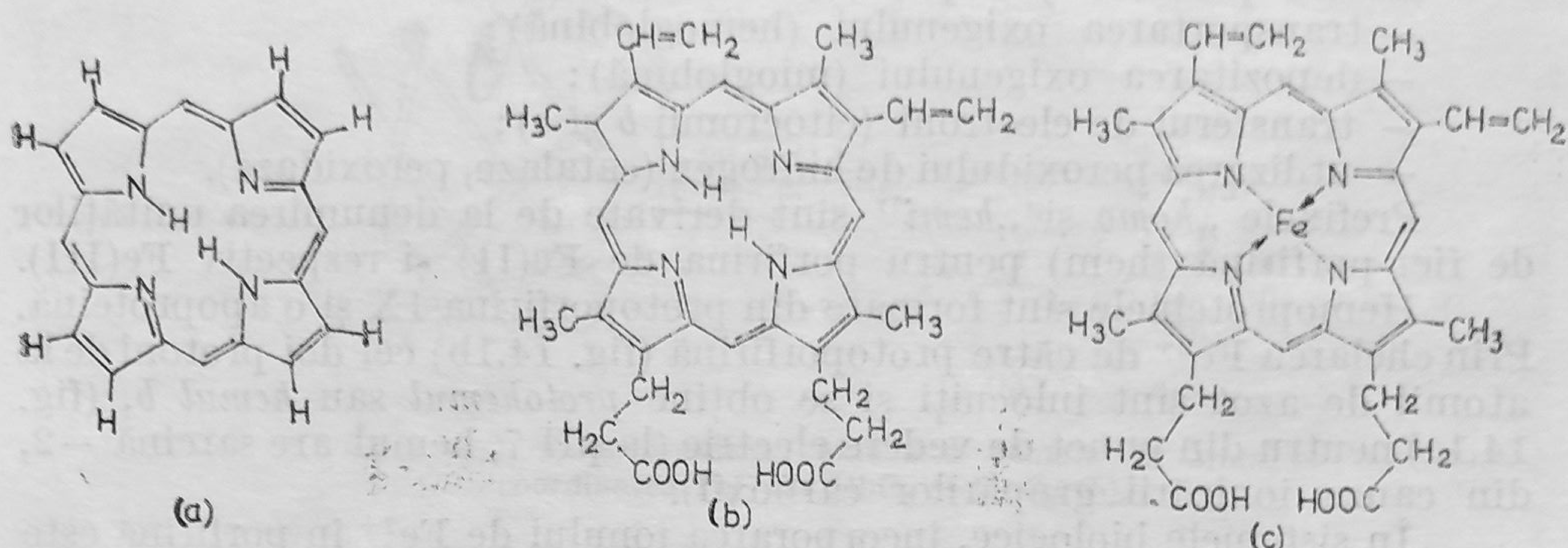


Figura 14.1. — Porfina (a); protoporfirina IX (b); hemul b(c).

seria 3d. Sistemul porfirinic este destul de rigid şi distanţa metal-azot variază între 1,93—1,96 Å în porfirinele de nichel şi pînă la 2,1 Å în porfirinele Fe(II) spin maxim. Rigiditatea ciclului rezultă din delocalizarea electronilor π în ciclurile porfirinice. Dacă ionul metalic are dimensiuni mici ca de exemplu Ni^{2+}, ciclul se pliază pentru a permite o apropiere mai strînsă a ionului metalic de atomii de azot. În situaţia inversă, dacă ionul metalic este voluminos, el nu se poate potrivi cu „golul" şi se află deasupra planului celor patru atomi de azot.

Ordinea stabilităţii complecşilor porfirinelor cu ionii metalici divalenţi este cea aşteptată pe baza seriei Irving-Williams, cu excepţia că liganzii respectivi pentru stereochimie plan pătrată favorizează configuraţia d^8-spin minim a Ni^{2+}; ordinea este: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$. Cinetica formării acestor metal-porfirine a fost studiată şi a rezultat ordinea: $Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$. Dacă această ordine se menţine şi în sistemele biologice, ea pune probleme interesante relativ la abundenţa mult mai mare a porfirinelor de fier faţă de cea a porfirinelor de cobalt.

Pentru a elucida structurile şi funcţiile acestor molecule vor fi discutate două metal-porfirine şi o metal-corină. Una din cele mai răspîndite, atît din punctul de vedere al apariţiei într-o varietate de organisme, cît şi al variaţiei de funcţii este *hemul*, o porfirină de Fe(II); *clorofila*, prezentă într-o formă sau alta în plantele verzi, este o combinaţie complexă a magneziului care conţine un sistem ciclic modificat; *vitamina* B_{12} este un complex de cobalt cu o structură oarecum diferită.

Importanţa complecşilor porfirinici în sistemele biologice poate fi apreciată din două puncte de vedere:

— metal-porfirinele sînt compuşi accesibili biologic ale căror funcţiuni pot varia prin modificarea ionului metalic, a stării lui de oxidare ori naturii substituenţilor la ciclul porfirină;

— ca un principiu general, evoluţia tinde să se desfăşoare prin modificarea structurii şi funcţiunilor moleculelor care sînt prezente în organism, mai curînd decît prin producerea altora noi.

14.2.1. HEMOPROTEINE – HEMOGLOBINA ȘI MIOGLOBINA

Porfirinele de fier constituie grupări prostetice (grupări active) pentru o clasă importantă de proteine și enzime, cunoscută sub denumirea generală de *hemoproteine*.

Aceste proteine pot prezenta funcții diferite:

— transportarea oxigenului (hemoglobină);
— depozitarea oxigenului (mioglobină);
— transferul de electroni (citocromii *b* și *c*);
— utilizarea peroxidului de hidrogen (catalaze, peroxidaze).

Prefixele „*hemo* și „*hemi*" sînt derivate de la denumirea unităților de fier-porfirină (hem) pentru porfirina de Fe(II) și respectiv Fe(III).

Hemoproteinele sînt formate din protoporfirina IX și o apoproteină. Prin chelarea Fe^{2+} de către protoporfirină (fig. 14.1b) cei doi protoni de la atomii de azot sînt înlocuiți și se obține *protohemul* sau *hemul b*, (fig. 14.1c) neutru din punct de vedere electric (la pH 7, hemul are sarcină −2, din cauza ionizării grupărilor carboxil).

În sistemele biologice, încorporarea ionului de Fe^{2+} în porfirină este opera unei enzime speciale (ferochelataza).

Deoarece hemul este oxidat ireversibil de aer în mediu apos la specia corespunzătoare a Fe^{3+} (hemină), hemul însuși nu poate acționa ca transportor de oxigen *in vivo*. Natura a găsit soluția, prin încadrarea hemului într-o matrice de proteină (*globină*) fiind înconjurat de grupări hidrofobe din aminoacizi.

Funcția de transport și depozitare a oxigenului la animalele superioare este efectuată de *hemoglobină* (*Hb*) și *mioglobină* (*Mb*). Prima transportă oxigenul de la sursă (plămîni, bronhii sau piele) la locul de utilizare din interiorul celulelor mușchilor. Aici oxigenul este transferat mioglobinei pentru utilizarea în respirație.

Hemoglobinele împreună cu mioglobina reprezintă 98% din proteinele corpului uman; fiecare om adult are un kilogram de hemoglobină care se regenerează la fiecare 3—4 luni.

Se cunosc mai multe varietăți de hemoglobină, de exemplu: hemoglobina A (*HbA*) a omului normal, hemoglobina F (*HbF*) a fetusului și o serie de hemoglobine patologice.

Eritrocitul uman conține 200—300 milioane de molecule HbA și are o viață de aproximativ 120 de zile, după care este eliminat din circulație, iar hemoglobina este catabolizată. Blocarea și distrugerea eritrocitelor îmbătrînite se face în splină, ficat și măduvă; fierul este încorporat în feritină—rezerva de fier a hemoglobinei, globina este catabolizată în aminoacizi iar inelul porfirinic al hemului în pigmenți biliari.

Structura moleculară a hemoglobinei și mioglobinei. Profesorul *Perutz* (premiul Nobel, 1966) a stabilit prin cristalografie de raze X, structură moleculară a hemoglobinei și mioglobinei.

În ambele proteine, fierul este coordinat la cei patru atomi de azot ai protoporfirinei IX și la un atom de azot al unei grupări imidazolice al histidinei (*His F8*) din lanțul polipeptidic „globină" în poziția axială, denumită poziție „proximă". Cea de a șasea poziție de coordinare, axială, de cealaltă parte a planului hemului este neocupată în absența unor molecule mici cum ar fi O_2, CO, NO, H_2O, deoarece un atom de azot al histidinei (*His E7*) se află la o distanță prea mare pentru a fi coordinat; această a șasea poziție de coordinare se numește „distală" (fig. 14.2b).

În formele dezoxigenate, ionul de fier în stare de spin maxim este considerat pentacoordinat și se află la aproximativ 0,8 Å deasupra planului porfirinic (față de histidina proximă); înconjurarea realizată este de piramidă pătrată de simetric idealizată C_{4v}.

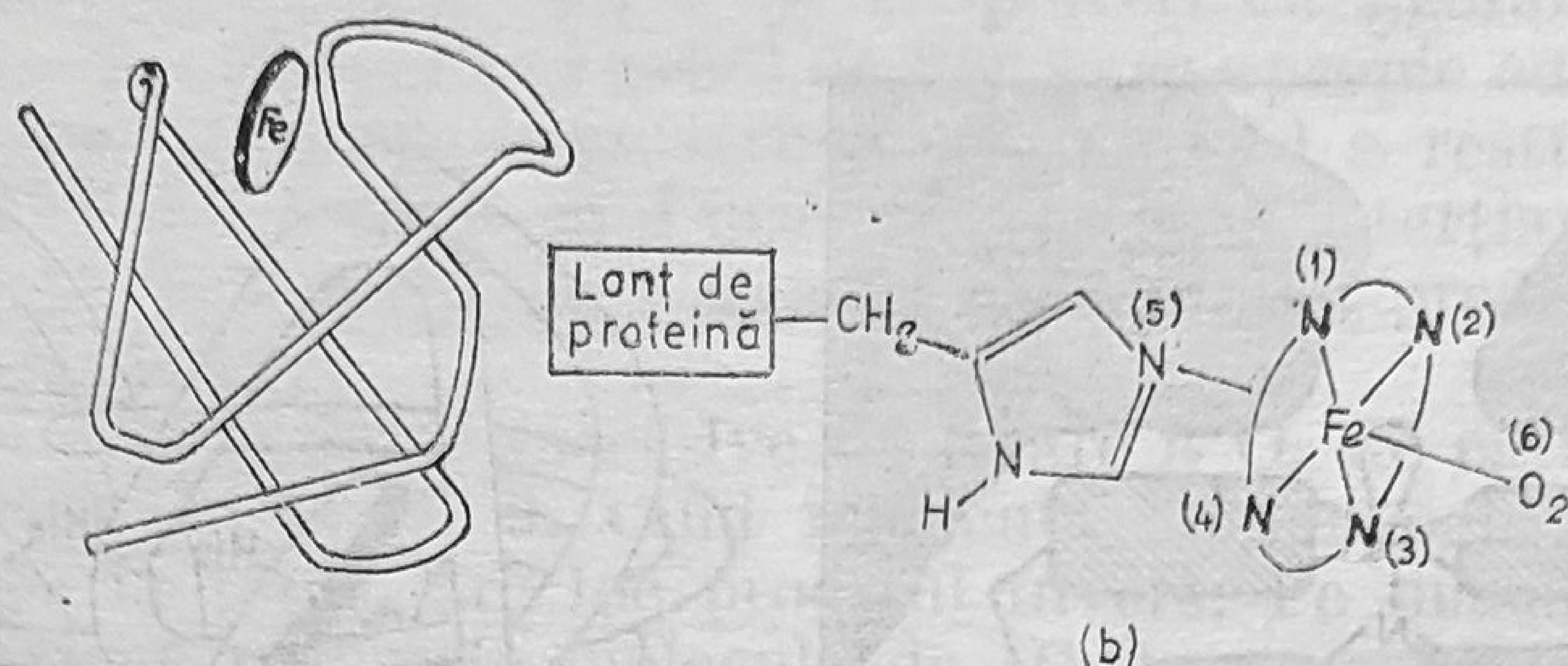


Figura 14.2. — Înconjurarea chimică a hemului în Mb(a); coordinarea Fe^{2+} în MbO_2 și HbO_2 (b).

În cea de a șasea poziție de coordonare (*distală*), vacantă, se pot lega și alți liganzi în locul oxigenului. Liganzii care stabilesc legături puternice π sînt favorizați și de aceea CO, liganzii care conțin S și P se pot lega mai ușor decît O_2; în prezența unor cantități mari din oricare dintre aceștia, hemoglobina este blocată și devine inaccesibilă pentru transportul oxigenului (de exemplu prin coordinarea monoxidului de carbon, se formează carboxihemoglobina, care avînd o stabilitate de circa 200 de ori mai mare decît a oxihemoglobinei, se descompune lent).

Rolul porțiunii peptidice (globina) a hemoglobinei în prevenirea oxidării ireversibile cu O_2 a Fe^{2+} este dublu:

— înconjurarea hidrocarbonată a hemului are o constantă dielectrică scăzută și acționează ca un ,,solvent'' nepolar care nu suportă (impiedică) separarea de sarcină care apare la oxidarea Fe^{2+};

— înconjurarea sterică protectoare (denumită simbolic *buzunarul hemului*) (fig. 14.2a) previne formarea unui dimer μ-oxo-hem, care pare a fi intermediarul necesar mecanismului oxidării ireversibile.

Stabilizarea hemului prin prezența suprafețelor hidrofobe a fost ilustrată (*Wang*, 1970) prin îmbibarea hemului într-o matrice de polistiren conținînd 1-(2-feniletil)imidazol (fig. 14.3); molecula de imidazol aproximează funcția grupării histidină din Mb și Hb; această ,,hemoglobină sintetică'' se combină reversibil cu O_2 chiar în prezența apei.

Mioglobina, prezentă în țesutul muscular, cu o greutate moleculară de 17000 este alcătuită dintr-un nucleu heminic și un lanț polipeptidic format din 153 resturi de aminoacizi, numit și lanț *m*; lanțul polipeptidic are un grad de ordonare mare (2/3 sub formă de α-helix).

Structura proteinei în hemoglobină constă dintr-un lanț peptidic cu diferite catene laterale. Acestea definesc o ,,suprafață'' pentru polimer, care constă dintr-o varietate de grupări nepolare (hidrocarburi), cationice (exemplu: $-NH_3^+$) și anionice (exemplu: CO_2^-). Punțile de hidrogen dintre grupările N—H și O=C ale unităților lanțului peptidic și interacțiile dintre zonele nepolare ale suprafeței polimere determină o structură polimeră (în general, de două feluri: helix sau plană).

Mioglobina are suprafața peptidei neconductivă la auto-asociere, spre deosebire de hemoglobină. În consecință mioglobina este un monomer,

în timp ce hemoglobina este o unitate tetrameră (fig. 14.4) de simetrie C_2, cu M = 64450, constînd din patru unități hem și cîte două lanțuri peptidă α și β (helice pliată) dispuse tetraedric; lanțurile α conțin resturile a 141 aminoacizi și cele β, 146 aminoacizi. Hemoglobina fetală (*HbF*), hemoglobina minoră a adultului (*HbA*$_2$) precum și hemoglobina embrio-

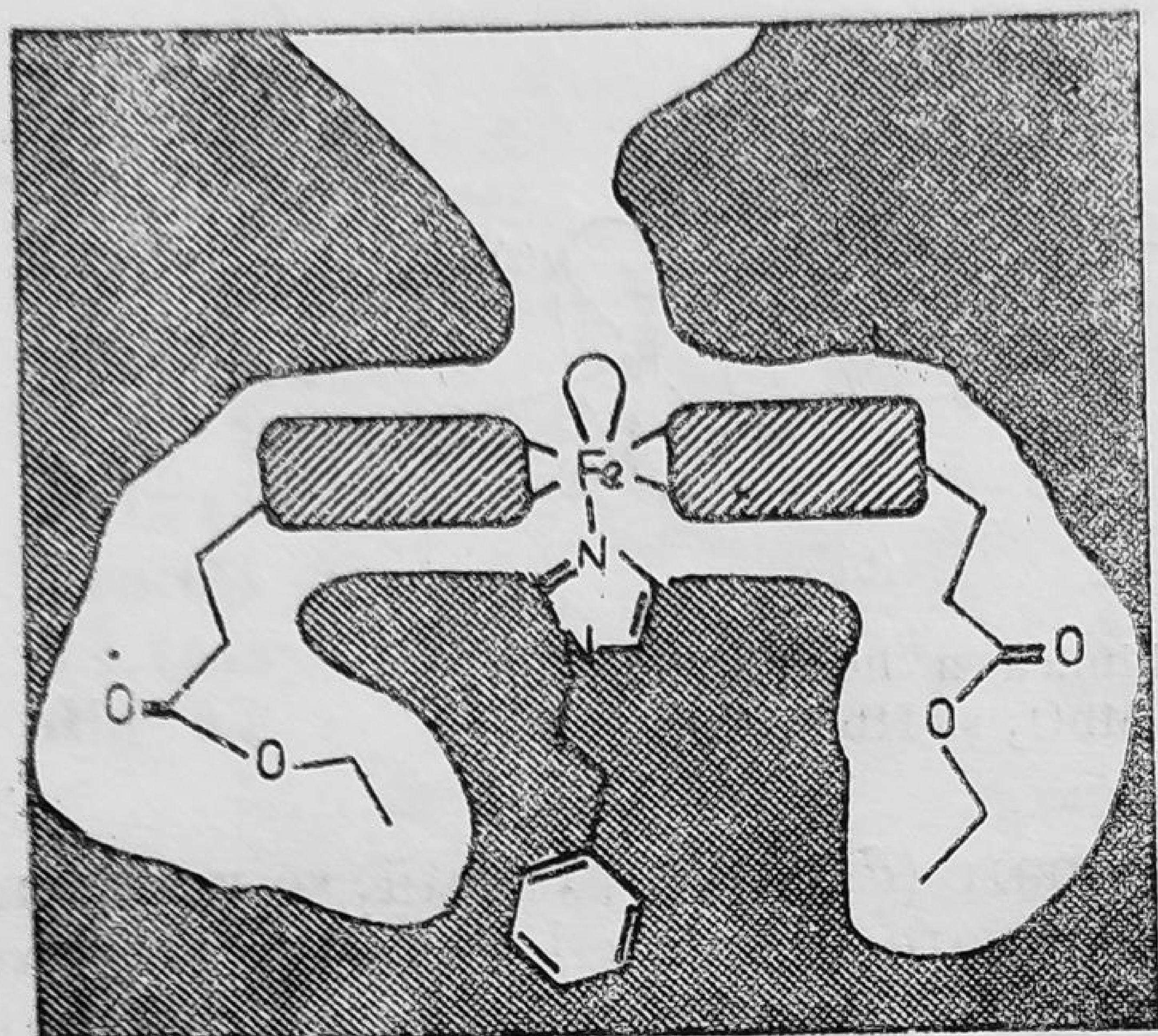


Figura 14.3. — Hemul îmbibat în matrice de polistiren.

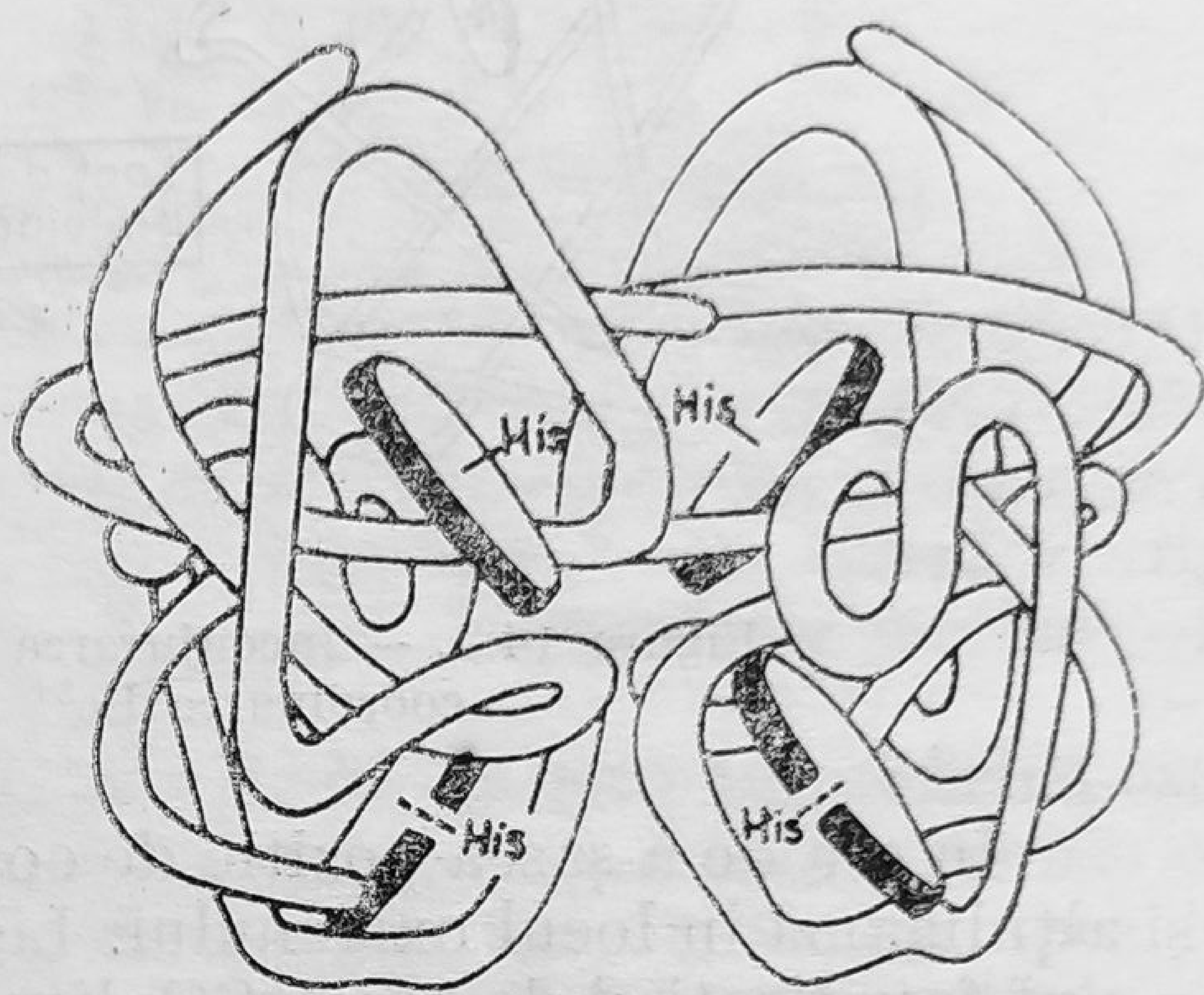


Figura 14.4. — Molecula tetrameră a hemoglobinei.

nară (***HbE***) conțin în afară de două lanțuri α, alte două lanțuri γ, δ, și respectiv ε. De menționat că structura catenelor polipeptidice este determinată genetic.

Studiile de raze X efectuate asupra deoxi-Hb și deoxi-Mb au indicat că apar foarte semnificative modificările în interacțiile $-NH_3^+ \ldots$ $\ldots {}^-O_2C -$ în interiorul și între lanțurile peptidice. Există opt asemenea punți saline în deoxi-Hb, care se rup la coordinarea O_2 la Fe; două ruperi apar în interiorul lanțurilor β, patru între unitățile α și cîte unul între fiecare din perechile α, β. Se consideră că lanțurile peptidice sînt constrînse de aceste punți saline (în număr de 8) în deoxi-Hb. În această formă „tensionată", a șasea poziție de coordinare a Fe^{2+} este orientată în interior și blocată steric de o grupare salină. Ruperea punții care apare la coordinarea O_2 de către prima unitate hem este asociată cu o modificare conformațională în care această a șasea poziție este expusă, și punțile saline inter- și intraproteină se rup. Tetramerul complet tensionat se relaxează astfel încît se expune a șasea poziție de coordinare a ionului de fier din altă unitate hem, și așa mai departe. Acest fenomen se denumește *cooperativitate între unitățile hemului*. Ruperea punților saline este însoțită de deplasări ale lanțurilor peptidice: două se apropie între ele cu 1,0 Å, în timp ce celelalte se separă cu aproximativ 7,0 Å.

Perutz a sugerat un mecanism care explică cooperarea celor patru grupări hem în Hb; acesta este fundamentat pe ideea că o interacție între o moleculă de oxigen și o grupare hem poate afecta poziția lanțului proteină atașat la el, care la rîndul ei afectează celălalt lanț proteină prin legături de hidrogen, și așa mai departe.

„Cheia" mecanismului indicat de Perutz este ionul de Fe(II) spin maxim din hemul neoxigenat; raza Fe^{2+} este de 0,78 Å iar lungimea legăturii Fe—N în hem trebuie să fie prin urmare 2,18 Å. Deoarece există spațiu numai pentru o lungime a legăturii de 2—2,05 Å, ionul de fier

trebuie să se afle la aproximativ 0,8 Å deasupra planului hemului. Coordinarea fierului la O_2 conduce la cuplarea spinilor electronilor, iar raza ionului de Fe(II) spin minim este cu 0,17 Å mai mică decît cea a Fe(II) spin maxim. Lungimea legăturii Fe—N va fi prin urmare aproximativ 2 Å și ionul de Fe(II) spin minim se va potrivi cu „golul" porfirinei. Coordinarea O_2 va determina ca ionul de fier să se apropie cu aproximativ 0,8 Å către planul grupării hem. Gruparea imidazol a restului histidină atașat la ionul de fier trebuie să îl urmeze și structura terțiară a lanțului proteină din care face parte va fi și ea drastic alterată, predispunînd celălalt hem să reacționeze.

Raportul constantelor succesive de fixare a O_2 de către cele patru unități hem este 1 : 4 : 24 : 9. Cînd molecula de hemoglobină complet saturată ajunge la țesut, are loc procesul invers. Pe măsură ce fiecare moleculă de oxigen părăsește molecula de HbO_2, aceasta se rearanjează cu creșterea tendinței de a împinge în afară moleculele de oxigen rămase. Acesta este procesul vital fără de care ne-am asfixia în oxigen pur. Echilibrul spin maxim — spin minim a fost sugerat inițial de *Hoard* și este un exemplu interesant de felul în care o simplă modificare ,,anorganică'' poate fi răspunzătoare de o funcție biologică foarte importantă.

De notat că gruparea hem acționează ca un ,,amplificator'' : modificarea modestă de 0,17 Å din raza ionului de fier, determină deplasarea sa cu 0,8 Å, care la rîndul ei este însoțită de mișcarea lanțului globină cu 1—7 Å (fig. 14.5).

Este de menționat că mecanismul propus de *Perutz* nu este în afară de unele dificultăți și a fost puternic criticat. Totuși, cooperativitatea dintre grupările hem este reală și pînă în prezent nu s-a propus alt mecanism pentru acest fenomen.

Chimia coordinativă a hemoglobinei și mioglobinei. Stereochimia complexului. Dacă cea de a șasea poziție de coordinare a Fe(II) este ocupată, liganzii fierului în hemoglobină și mioglobină sînt aranjați, într-o primă aproximație, într-o stereochimie octaedrică. Dacă se consideră că porfirina se află în planul *xy* al axelor de coordonate, histidina și O_2 (sau al șaselea ligand) se află pe axa *z*.

Efectul major al cîmpului octaedric al liganzilor Fe(II) în speciile oxigenate MbO_2 și HbO_2 este separarea energiei orbitalilor e_g direcționați către liganzi de cea a orbitalilor t_{2g} neorientați direct spre liganzi.

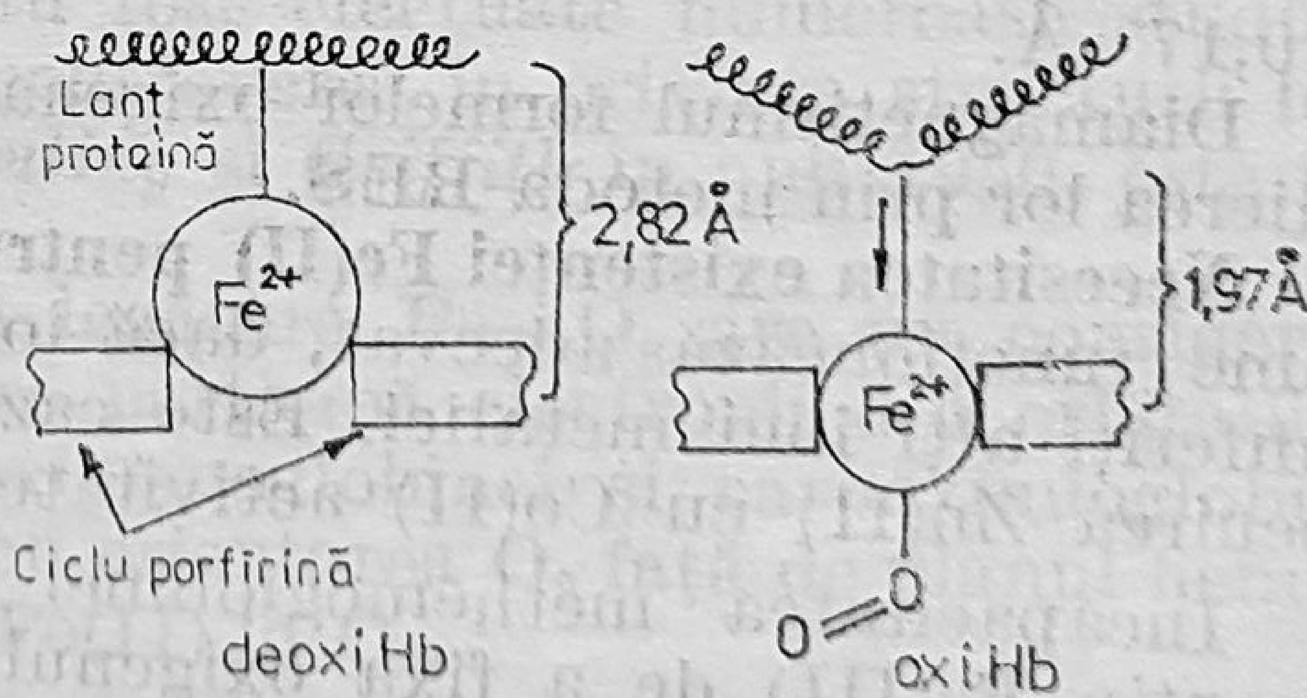


Figura 14.5. — Reprezentarea deplasării Fe^{2+} în timpul oxigenării hemului.

Mărimea scindării dintre grupul de orbitali e_g și t_{2g} este mult influențată de interacția π. Porfirina, histidina precum și ligandul din poziția a șasea posedă orbitali electronici (*p* sau π) perpendiculari pe legăturile σ dintre liganzi și fier. Acești orbitali interacționează cu orbitalii t_{2g} ai Fe(II) printr-un mecanism π. Aceste interacții π pot crește scindarea în cîmpul

octaedric prin scăderea energiei orbitalilor t_{2g}. Dacă nu se pot forma legături π, scindarea în cîmp octaedric poate fi micșorată datorită repulsiilor electrostatice între electronii t_{2g} și electronii liganzilor.

Speciile deoxi-Mb și deoxi-Hb, cu numai 5 liganzi în jurul Fe(II) nu sînt specii octaedrice; totuși, chiar dacă a șasea poziție de coordinare este ocupată, liganzii axiali sînt net diferiți față de cei din planul xy, realizîndu-se o *stereochimie octaedrică puternic distorsată tetragonal*. Astfel, orbitalul d_{z^2} orientat spre liganzii axiali are o energie mai mică decît orbitalul $d_{x^2-y^2}$ orientat spre cei 4 piroli ai porfirinei din planul xy. În interacția π cu liganzii axiali sînt implicați, datorită orientării lor, numai orbitalii d_{xy} și d_{yz}; interacția π scade energia acestor orbitali, iar repulsiile interelectronice determină creșterea energiei lor.

Complecșii porfirinici simpli își mențin simetria tetragonală cu orbitalii d_{xz} și d_{yz} degenerați din punct de vedere energetic. Totuși, mulți derivați ai Hb și Mb posedă o distorsiune rombică semnificativă, cu orbitalii d_{xz} și d_{yz} nedegenerați. Interacția globinei cu hemul în Mb și Hb poate orienta asimetric al cincilea sau al șaselea ligand îndepărtînd degenerarea orbitalilor d_{xy} și d_{yz}, ca rezultat apărînd *distorisunea rombică*.

Starea de spin a Fe(II). Speciile hemoglobinei și mioglobinei care conțin Fe(II) și Fe(III) (*methemoglobina, Hb*$^+$ și *metmioglobina, Mb*$^+$ sînt specii ale fierului trivalent) pot exista în stările de spin maxim și spin minim.

Starea de spin a unui anumit complex depinde de diferența energetică dintre orbitalele t_{2g} și e_g — deci de parametrul de scindare 10 Dq. Această energie trebuie să fie suficient de mare pentru a contracara energia de cuplare a electronilor (v. 12.3.1).

Hemoglobina și mioglobina sînt un caz neobișnuit, prin aceea că există un echilibru strîns între aceste două energii, astfel încît o modificare, chiar numai la una din pozițiile de coordinare, poate să treacă complexul din starea de spin maxim în cea de spin minim.

Așa cum s-a menționat în subcapitolul anterior, speciile deoxigenate ale Mb și Hb sînt paramagnetice, conținînd Fe(II) tip spin maxim; după coordinarea O_2, speciile MbO_2 și HbO_2 sînt diamagnetice, de tip spin minim. Modificarea în starea de spin este explicată fie pe baza creșterii parametrului 10 *Dq*, fie datorită interacțiilor π, ori datorită împingerii ionului de fier mai aproape de planul hemului, crescînd astfel cîmpul ligandului porfirinic. Această modificare este însoțită de scăderea razei ionice cu 0,17 Å.

Diamagnetismul formelor oxigenate MbO_2 și HbO_2 face imposibilă studierea lor prin metoda RES.

Necesitatea existenței Fe(II) pentru funcția Hb și Mb. Multe metalenzime funcționează adecvat, dacă ionul metalic fiziologic este înlocuit cu diferiți alți ioni metalici. Este cazul carboxipeptidazei, la care prin înlocuirea Zn(II) cu Co(II) activitatea enzimei crește.

Incapacitatea methemoglobinei (Hb^+) și metmioglobinei (Mb^+) ce conțin Fe(III) de a fixa oxigenul molecular este cunoscută. Acest efect este corelat cu faptul că Fe(III) nu poate dona ușor electroni oxigenului, electroni din orbitalii t_{2g}, ca în cazul ionului Fe(II).

Porfirinele, așa cum s-a menționat anterior, formează complecși stabili cu cei mai mulți ioni metalici. Totuși, singura proteină funcțională, în care ionul de Fe(II) al Mb și Hb este înlocuit cu un alt ion metalic este *coboglobina*, care conține Co(II) în locul Fe(II). Fiind cunoscute multe

combinații complexe ale Co(II) care fixează reversibil O_2, nu este surprinzător faptul că ionul acesta poate înlocui Fe(II) în Mb și Hb.

Afinitatea coboglobinei derivate de la Hb pentru O_2 este de aproximativ 3 ori mai mică decît cea a Hb, iar interacțiile hem-hem, deși apreciabile, sînt mai slabe decît în Hb. De asemenea, coboglobina derivată de la Mb are o afinitate pentru O_2 mai mică decît Mb.

Ionul Co(II) are configurația d^7, în comparație cu Fe(II), care are configurația d^6. De aceea, complecșii Co(II) sînt paramagnetici atît în starea de spin maxim, cît și minim. Aceasta face posibilă studierea prin RES a oxicoboglobinei, lucru imposibil pentru MbO_2 și HbO_2 care sînt diamagnetice.

Spectrele RES indică faptul că O_2 este orientat cu un unghi de 120° față de planul celor 4 atomi de azot. Această configurație ridică degenerarea orbitalilor $2p\pi^*$ ale O_2 molecular, iar cei 2 electroni de antilegătură sînt cuplați într-un singur orbital. Electronul rămas impar este localizat mai mult pe O_2, încît cobaltul este oxidat formal la Co(III), iar O_2 este redus la superoxid O_2^-.

În multe privințe, reacțiile coboglobinei sînt similare cu cele ale Hb și Mb. Există însă, unele diferențe importante:

— oxigenarea coboglobinei nu presupune o modificare a stării de spin, așa cum se întîmplă la Mb și Hb, deoarece ambele forme oxi- și deoxi- ale coboglobinei sînt complecși de tip spin minim ($t_{2g}^6 e_g^1$);

— oxidul de carbon nu se coordinează la coboglobină, deși Hb și Mb au o afinitate mai mare pentru CO decît pentru O_2;

— deplasarea histidinei în momentul oxigenării este mai mică de jumătate decît cea corespunzătoare HbO_2;

— gradul de cooperativitate între unitățile individuale, n, este $\simeq 2{,}5$, destul de apropiat de valoarea 2,8 pentru Hb.

Hemoglobine și mioglobine în care Fe(II) este înlocuit cu Mn(II, III), Ni(II), Cu(II) sau Zn(II) au fost de asemenea preparate. Totuși, nici unul din acești derivați nu fixează reversibil O_2.

Această comportare a fost explicată parțial prin numărul diferit de electroni d ai acestor ioni metalici. Complecșii porfirinici ai Ni(II) și Cu(II) cu 8 și respectiv 9 electroni d coordinează cu greutate liganzi în plus, probabil datorită efectului de repulsie al electronilor din orbitalii d_{z^2}. De asemenea, înlocuirea Fe(II) cu Zn(II) are o influență apreciabilă asupra conformației proteinei.

Legătura fier-oxigen. Deși au fost efectuate numeroase studii de raze X, RMN, RES, Mössbauer, controversa în privința structurii legăturii Fe-O_2, care a început cu *Pauling* și *Griffith* în anii 1950, este încă nerezolvată.

Este în general acceptat, că legătura Fe$-O_2$ are un considerabil caracter de dublă legătură, la care participă electronii din orbitalii d_{xz} și d_{yz}, așa cum este cazul carboxihemoglobinei și carboximioglobinei. Controversa este în legătură cu orientarea O_2 față de planul hemului și cu transferul de electroni de la Fe(II) la O_2.

În legătură cu *orientarea O_2 față de planul hemului*, sînt de menționat următoarele structuri propuse:

— prima structură conține molecula de O_2 orientată perpendicular pe planul porfirinei; ulterior, s-a recunoscut că o astfel de orientare nu ar ridica degenerarea celor doi orbitali de antilegătură ai O_2 și nu poate explica prin urmare diamagnetismul speciilor oxigenate (fig. 14.6a);

— structura propusă de *Pauling* conține axa moleculei de O_2 orientată cu un unghi de 120° față de planul hemului; în această structură (fig. 14.6b) cei doi electroni impari ai O_2 se cuplează într-un singur orbital antiliant, formîndu-se o dublă legătură cu acești electroni și electronii d din orbitalii d_{xz} și d_{yz};

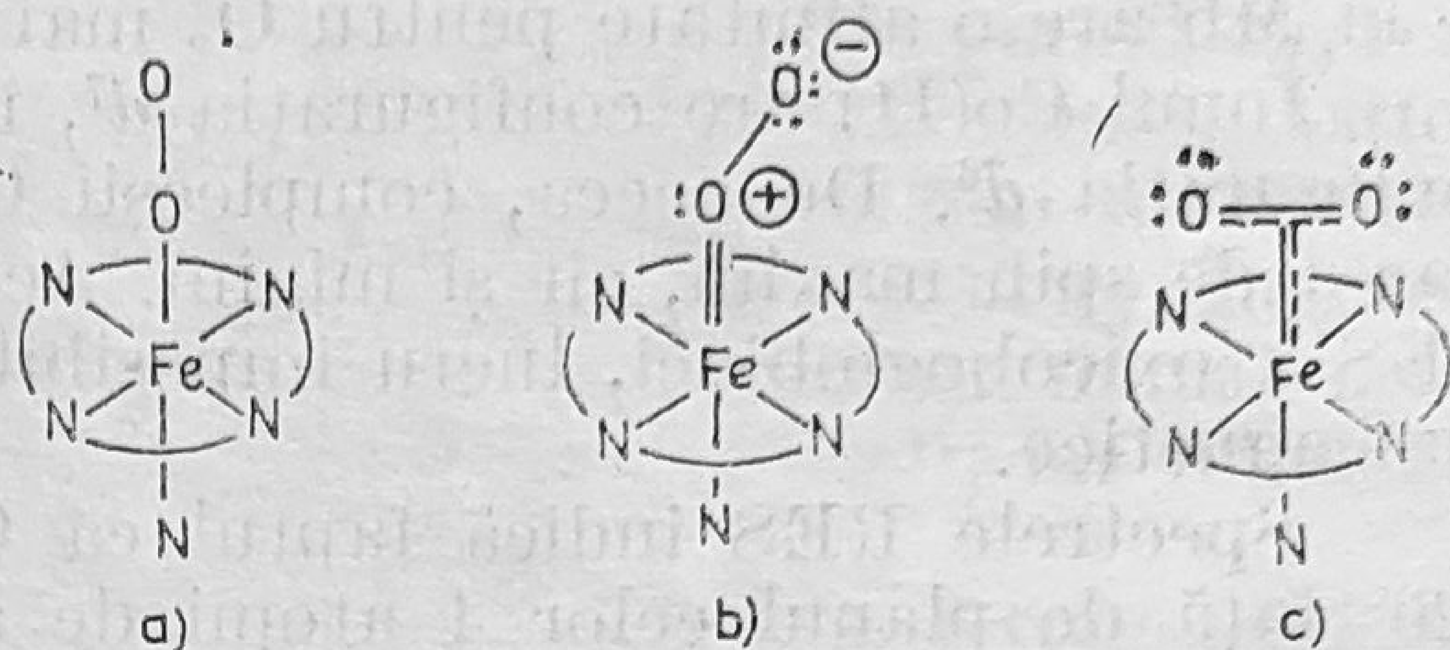


Figura 14.6. — Orientarea axei moleculei de O_2 față de planul hemului.

— *Griffith* a propus o altă structură, cu axa moleculei de O_2 paralelă cu planul hemului (fig. 14.6c); în această structură, cei doi electroni impari ai O_2 sînt implicați în legătură σ cu Fe(II); o legătură π se realizează între orbitalii d_{xz} și d_{yz} ai Fe(II) și alți orbitali π ai moleculei de O_2; *Griffith* se bazează pe faptul că cei doi electroni impari ai O_2 sînt mai slab legați la O_2 și mai ușor implicați în legătura σ cu Fe(II).

Structura propusă de *Pauling* este similară cu cea găsită pentru legătura $Co-O_2$ în coboglobină, iar structura indicată de *Griffith* este similară cu legătura $Ir-O_2$ în transportorii de oxigen ai Ir(I).

Studiile pe modele au arătat că ambele moduri de legare sînt plauzibile.

O determinare relativ recentă cu raze X asupra MbO_2 indică un unghi de 120° între axa moleculei de oxigen și planul hemului, în concordanță cu structura propusă de *Pauling*.

În afară de problema orientării legăturii $Fe-O_2$ există de asemenea controversă în legătură cu *transferul electronic de la Fe(II) la O_2*. În structurile propuse de Pauling și Griffith, electronii π sînt egal distribuiți, fără vreun transfer electronic semnificativ.

S-a propus că în HbO_2 și MbO_2, un electron este transferat de la Fe(II) la O_2; combinațiile pot fi descrise ca specii ale Fe(III) spin minim cu anionul superoxid O_2^-. În acest model, HbO_2 și MbO_2 au doi electroni impari, unul localizat pe Fe(III) (t_{2g}^5) și altul pe O_2^-. Diamagnetismul ar rezulta prin cuplarea spinilor celor doi ioni adiacenți.

Un transfer analog de electroni de la ionul metalic la O_2 a fost stabilit prin RES pentru legarea reversibilă a O_2 în diferiți complecși ai Co(II), inclusiv coboglobina.

Calculele de orbitali moleculari (O.M.) și spectrele Mössbauer indică faptul că densitatea electronică este transferată de la Fe(II) la O_2 în HbO_2. Calculele de *O.M.* indică un transfer de sarcină cu valori cuprinse între 0,5 și 1, în concordanță cu formularea ca superoxid.

În 1971, *Gray* a studiat un model de superoxid pe baza poziției ionului O_2^- în seria spectrochimică a liganzilor, demonstrînd că un complex hem-superoxid trebuie să fie de tip spin maxim, adică HbO_2 să fie paramagnetică. Mai mult decît atît, O_2 legat asimetric ca O_2 sau O_2^- trebuie să conducă la apariția în spectrul IR a unei benzi de absorbție corespunzătoare vibrației de valență. Deoarece nu s-a observat în spectrul IR nici o astfel de bandă, *Gray* a sugerat că legarea O_2 la Hb implică transferul

a doi electroni de la Fe(II) la O_2, rezultînd un complex heptacoordinat al Fe(IV) cu O_2^{2-}.

Oxigenarea reversibilă. Așa cum s-a precizat într-un subcapitol anterior, hemul de Fe(II) care nu este atașat la globină nu poate fixa reversibil O_2 în soluție apoasă, ci se oxidează la forma de Fe(III), care nu mai leagă O_2. Într-un sistem fiziologic, acest lucru ar fi fatal.

În absența O_2, hemul de Fe(II) se combină reversibil cu alți liganzi cum sînt NO, CO, NH_3, py, imidazol.

Hemoglobina și mioglobina se deosebesc prin afinitatea pentru O_2, aceasta explicînd și funcțiile lor diferite: hemoglobina transportă O_2 de la organul respirator la mușchi, unde O_2 este transferat mioglobinei pentru utilizarea în reacțiile de oxidare.

Oxigenarea reversibilă a Mb și Hb se caracterizează prin următoarele:

— mioglobina are o afinitate de ~10 ori mai mare pentru oxigen decît hemoglobina; acest lucru este justificat de funcția sa ca transportor de oxigen în țesut, unde concentrația în O_2 este mică;

— constanta de echilibru pentru complexarea cu O_2 a Mb este dată de o expresie simplă de forma:

$$K_M = \frac{[MbO_2]}{[Mb]p_{O_2}}$$

Mioglobina preia oxigen într-un raport molar 1 : 1, în concordanță cu relația normală între gradul de complexare și presiunea O_2. Aceasta se ilustrează în figura 14.7; curba de oxigenare a Mb are un aspect de hiperbolă, mioglobina fixînd oxigen chiar la o concentrație scăzută a acestuia;

— constanta de echilibru pentru formarea HbO_2 este oarecum mai complicată; expresia este următoarea:

$$K_H = \frac{[HbO_2]}{[Hb]\,[p_{O_2}]^n}$$

Exponentul n (*constanta Hall*) are pentru hemoglobină valoarea de 2,8 și rezultă din faptul că o singură moleculă de Hb poate accepta 4 moli de O_2, iar fixarea lor nu este independentă. Dacă cele 4 unități hem ar acționa independent, ar fi rezultat o curbă a oxigenării identică cu cea a Mb. Curba de oxigenare a hemoglobinei are caracter de sigmoidă (fig. 14.7) reflectînd efectul de cooperativitate între grupările hem; la concentrații mici în O_2, hemoglobina este mai puțin oxigenată iar la concentrații mari în O_2 este mai mult oxigenată decît dacă coeficientul ar fi 1. Acest efect favorizează transportul de O_2, deoarece face ca Hb să atingă saturarea în plămîni și să se dezoxigeneze în capilare;

— există o *dependență de pH* a fixării oxigenului de către hemoglobină, cunoscută ca *efect Bohr*, rezultatul fiind favorizarea procesului de cedare a oxigenului la pH scăzut (concentrații mari de CO_2 în țesut) Explicarea efectului Bohr este următoarea: grupările NH_3^+ conținut în punțile α/α și β/β sînt mai puternic acide cînd nu mai sînt implicate în legături de hidrogen cu grupele carboxilat. În consecință, condițiile de mediu bazic îndepărtează acești protoni și deplasează echilibrul $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$ favoarea formei oxi (HbO_2). Condițiile acide (acid lactic) din țesutul muscular activ facilitează eliminarea O_2 din HbO_2. În diagrama

din figura 14.8 este ilustrat efectul Bohr; maximumul dintre $pH = 6 - 6,5$ corespunde la un domeniu de afinitate minimă a Hb pentru O_2.

Afinitatea pentru oxigen a hemoglobinei este diminuată drastic de *fosfații organici* (anionii difosfoglicerat), care favorizează legăturile de hidrogen deplasînd astfel echilibrul spre forma dezoxigenată. Efectul

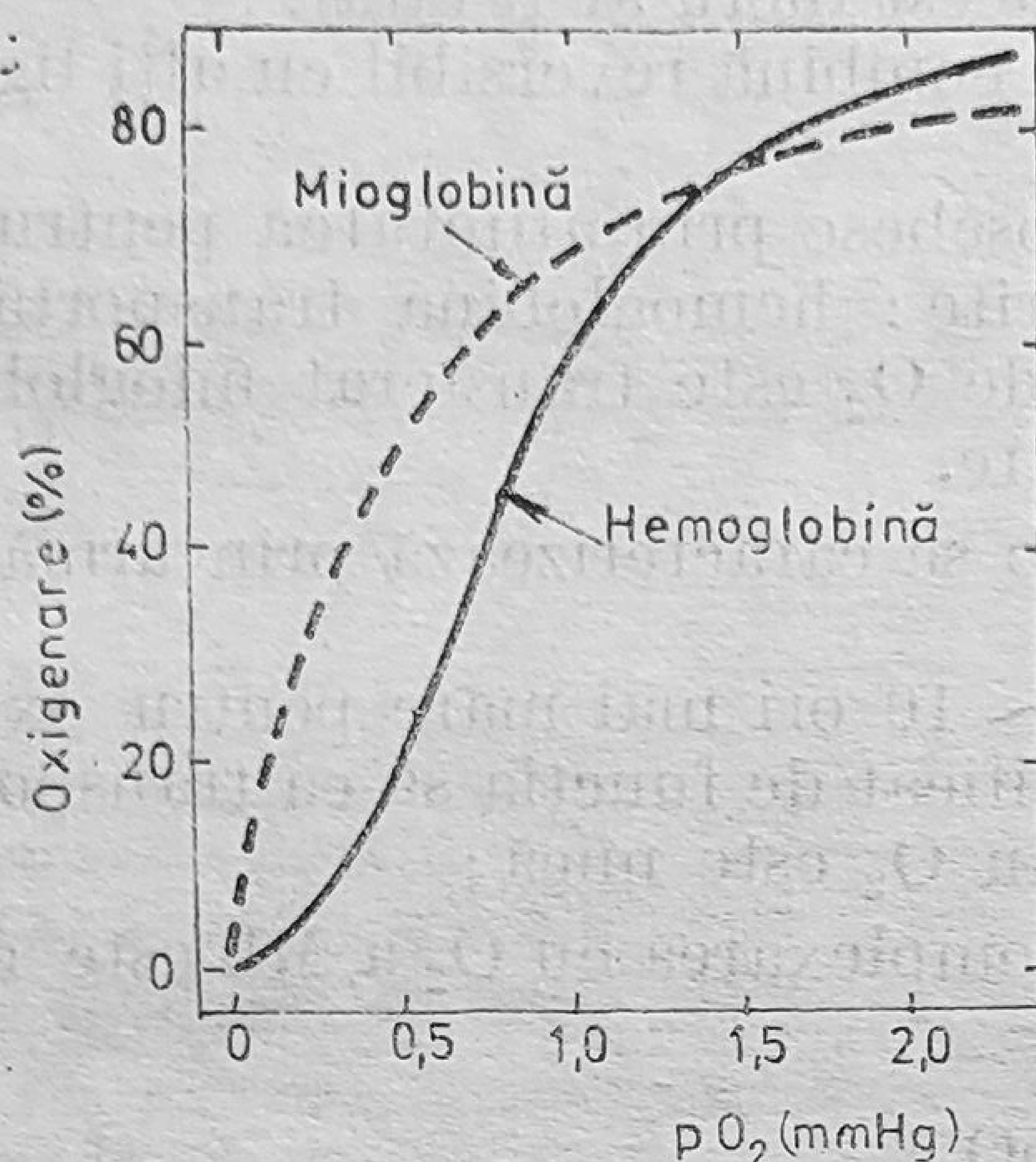


Figura 14.7. — Curbele de saturare cu O_2 ale Mb și Hb.

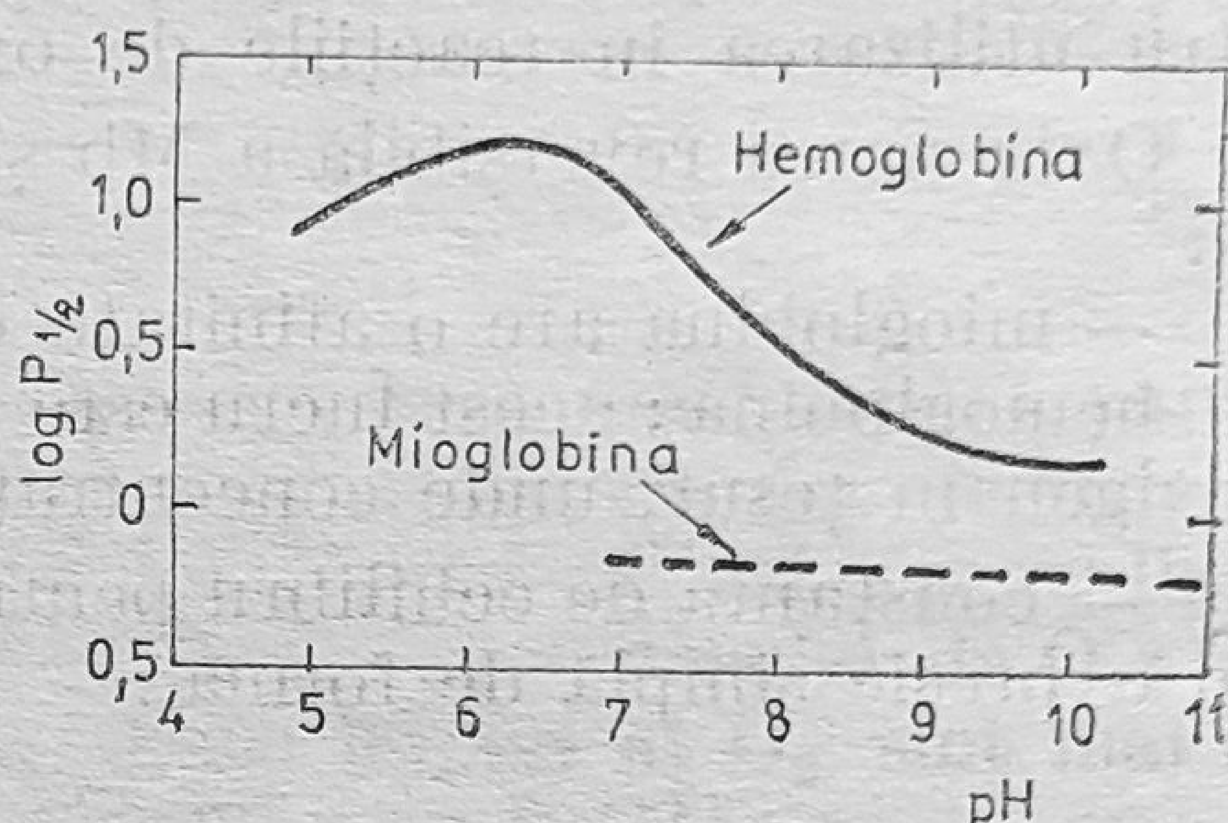


Figura 14.8. — Efectul Bohr.

*p*H-ului și al fosfaților sînt specifici pentru lanțurile peptidice tetramere ale hemoglobinei, în timp ce pentru mioglobină sau unitățile peptidice individuale ale hemoglobinei, preluarea oxigenului nu este afectată de acești doi factori.

14.2.2. CLOROFILA

Clorofilele sînt un grup de pigmenți strîns înrudiți, care se găsesc în organismele capabile de fotosinteză.

În natură, numărul de clorofile este redus; au fost izolate clorofilele *a*, *b*, c_1, c_2, *d*, protoclorofila, bacterioclorofila și clorofilele chlorobium.

Clorofila *a* (*Chl a*) este cea mai abundentă și larg răspîndită; ea este prezentă în toate plantele care produc oxigen prin fotosinteză și nu este surprinzător faptul, că dintre toate clorofilele este cea mai intens studiată.

Extracția, separarea și purificarea clorofilelor din surse naturale au fost descrise de *Strain* și *Švec* (1966).

Numeroși derivați ai clorofilelor pot fi preparați în laborator; dintre aceștia piroclorofila (*PChl a* și *b*) găsește aplicare în studiile fizico-chimice efectuate asupra clorofilei.

Din punct de vedere structural, clorofilele sînt tetrapiroli ciclici, aparținînd prin urmare familiei porfirinelor.

Formula structurală a *Chl a*, indicată în figura 14.9 se caracterizează prin următoarele:

— macrociclul clorofilei este o porfirină, în care o dublă legătură dintr-un ciclu pirolic a fost redusă;

— clorofila nu conține hem, deoarece ionul metalic coordinat este Mg(II), care se află cu 0,3—0,5 Å deasupra planului celor 4 atomi de azot;

— există asemănări cu porfirinele, care constau în faptul că natura și poziția catenelor laterale sînt în cea mai mare parte identice, probabil ca rezultat al căilor biosintetice similare;

— deosebirile de porfirine constau în sistemul de legături π și prezența inelului aliciclic V, acesta din urmă conține o grupare carbonil cetonică la C9 și o grupare carbometoxi ($O=C-O-CH_3$) și un H la C10; această caracteristică structurală unică, califică un compus drept clorofilă;

— în moleculă este prezentă gruparea *fitil* ($C_{20}H_{39}$) care servește pentru legarea clorofilei la membranele celulei.

Configurațiile absolute ale *Chl a* și *b* au fost stabilite în 1968 de *Fleming* și *Brockmann*.

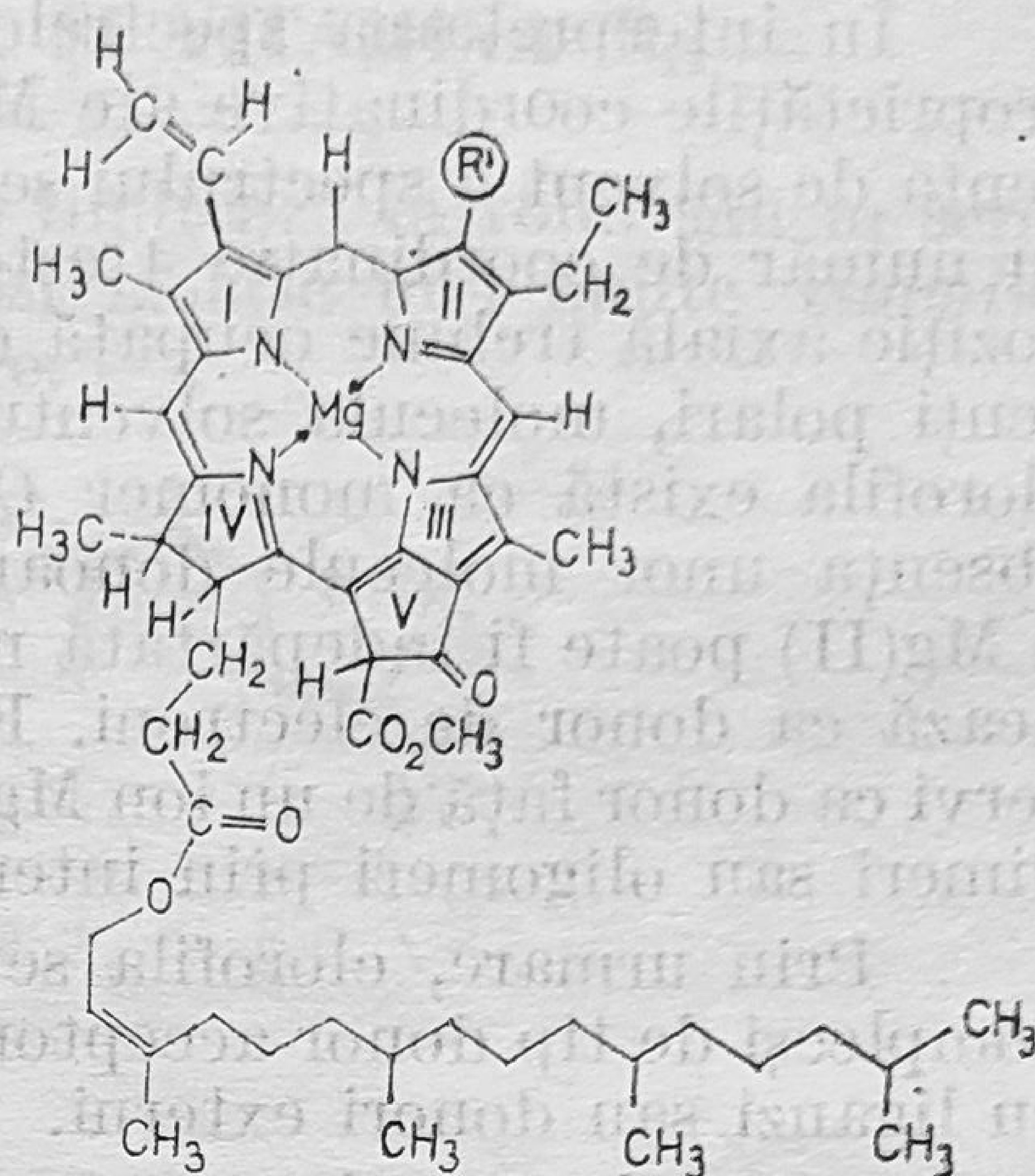


Figura 14.9. — Clorofila.

Proprietățile coordinative ale magneziului în clorofilă. Toate clorofilele active în fotosinteză sînt compuși chelați ai magneziului.

În timp ce porfirinele care constituie grupări prostetice ale unor compuși importanți din punct de vedere biologic (hemoglobina, citocromii, etc.) sînt combinații complexe ale ionilor metalelor tranziționale, clorofilele conțin un ion al unui metal reprezentativ, Mg(II).

Ionul Mg(II) din *Chl* poate fi ușor înlocuit cu doi ioni de hidrogen la tratare cu acizi slabi, sau cu ionii de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II). Specia de Zn(II) reproduce comportarea clorofilei pînă la o anumită limită; particularitățile coordinative ale Mg(II) din *Chl* sînt totuși, un factor crucial în comportarea clorofilei și nici un alt metal care poate fi inserat în clorofilă nu poate reproduce proprietățile coordinative ale Mg(II).

Au fost efectuate studii de cristalografie cu raze X asupra unui număr de compuși asemănători clorofilei care au indicat că ciclul dihidroporfirinic este aproape plar, dar devierile de la planaritate sînt semnificative; astfel, ciclul IV nu este plan, iar față de planul celor 4 atomi de azot pirolici, ciclurile I și II sînt situate deasupra, în timp ce ciclurile III, IV și V sînt situate dedesubt. Ionul de Mg(II) este deplasat cu 0,3—0,5 Å deasupra planului celor 4 atomi de azot; această deplasare conduce la ideea posibilității existenței pentacoordinării Mg(II) într-o stereochimie de piramidă pătrată.

Formula structurală prezentată în figura 14.9 atribuie Mg(II) numărul de coordinație 4; în cei mai mulți compuși coordinativi Mg(II) prezintă acest număr de coordinație, cu stereochimie tetraedrică. Din datele structurale asupra clorofilei reiese posibilitatea numărului de coordinație 5; acest lucru nu a fost acceptat pînă în 1968, cînd s-au explicat proprietățile spectrale neobișnuite ale clorofilei.

Spectroscopia clorofilei; clorofila ca donor-acceptor. S-a cunoscut de mult timp că clorofila din plante are caracteristici spectrale neobișnuite.

Clorofila *a* în acetonă și alți solvenți organici este albastră, cu o absorbție maximă în regiunea roșu a spectrului la 662 nm și soluțiile sînt

puternic fluorescente. În soluție apoasă, maximumul absorbției clorofilei *a* este deplasat spre roșu (740 nm) și *Chl a* este nefluorescentă. Din caracteristicile maximumului absorbției în domeniul roșu s-a tras concluzia că clorofila există în plantă în 2–6 forme diferite.

În interpretarea spectrelor electronice ale clorofilei, s-a recurs la proprietățile coordinative ale Mg(II), de o importanță deosebită. Dependența de solvent a spectrului se bazează pe premiza că Mg(II) în clorofilă cu număr de coordinație 4 este nesaturat coordinativ și că cel puțin o poziție axială trebuie ocupată cu o grupare donoare de electroni. În solvenți polari, molecula solventului acționează ca donor de electroni, iar clorofila există ca monomer *Chl.L* sau $Chl.L_2$; în solvenți nepolari, în absența unor molecule donoare de electroni, nesaturarea coordinativă a Mg(II) poate fi îndepărtată numai cu altă moleculă de *Chl*, care acționează ca donor de electroni. Funcția cetonică C=O din ciclul V poate servi ca donor față de un ion Mg(II) dintr-o altă moleculă de *Chl*, generînd dimeri sau oligomeri prin interacție C=O . . . Mg.

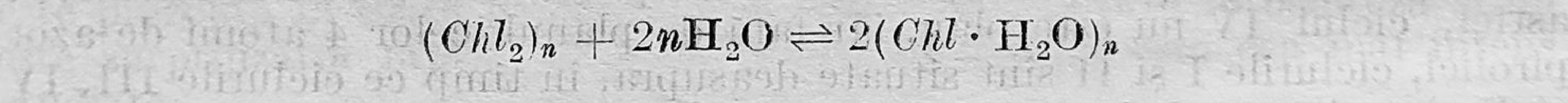
Prin urmare, clorofila se distinge prin capacitatea sa de a forma complecși de tip donor-acceptor, fie prin autointeracție, fie prin interacție cu liganzi sau donori externi.

Molecula de *Chl* are un centru acceptor la ionul de Mg(II) și un centru donor la funcția cetonică din ciclul V. De aceea, molecula de *Chl* apare ca avînd proprietăți unice donor-acceptor și nu a mai fost descrisă o altă combinație analogă ei din acest punct de vedere. S-a convenit ca autointeracția clorofilei să se denumească *endogamă* și cea de interacție cu nucleofili, *exogamă*.

Interacția clorofilă-apă. Această problemă a fost elucidată cu ajutorul cromatografiei în stare de vapori.

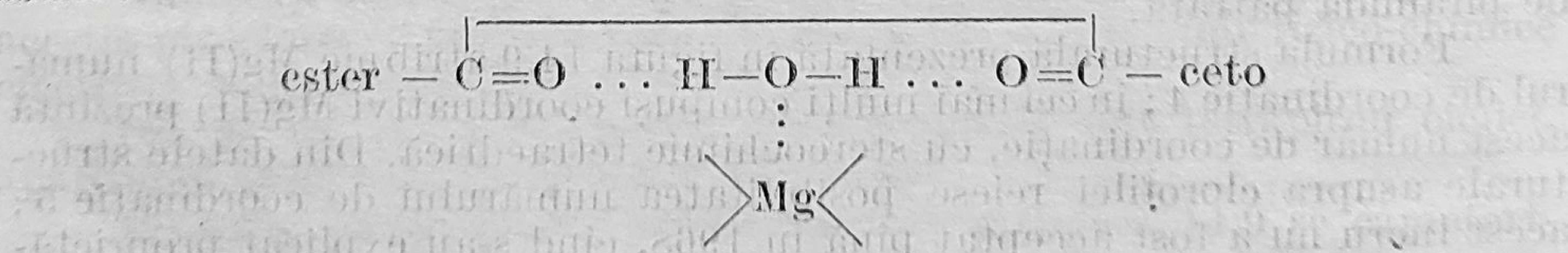
Apa pare a fi un nucleofil unic pentru clorofilă, prin proprietățile sale, respectiv moleculă cu volum mic, capacitate de a dona electroni (prin oxigen) și de a forma simultan două legături de hidrogen.

Specia hidratată a *Chl* prezintă în spectrul IR maxime la 3240–3590 cm^{-1}, care indică legarea moleculei de apă la cea de clorofilă. Dacă oligomerii clorofilei sînt hidratați, interacțiile endogame C=O . . . Mg se rup complet și o moleculă de apă se coordinează la Mg(II):



$$(Chl_2)_n + 2nH_2O \rightleftharpoons 2(Chl \cdot H_2O)_n$$

O moleculă de apă se poate lega simultan prin două punți de hidrogen la două grupări carbonil; interacția generală poate fi formulată astfel:



Analizele indică un raport *Chl* : H_2O = 1 : 1, așa cum este reprezentat în formularea de mai sus.

Este clar că nu există nici un impediment pentru repetarea unităților $Chl \cdot H_2O$ și ca rezultat, pot fi clădiți aducți cu greutăți moleculare foarte mari, $(Chl \cdot H_2O)_n$. În hidrocarburi alifatice ca solvent, aceste specii

apar ca entități cu dimensiuni coloidale. Soluțiile, dispersiile și filmele de $(Chl \cdot H_2O)_n$ sînt de culoare galben-verzuie, cu $\lambda_{max} \sim 740$ nm, fiind speciile cu spectrul deplasat cel mai mult spre domeniul roșu.

14.3. METAL-CORINE. COENZIMA ȘI VITAMINA B_{12}

Activitatea biologică a cobaltului se limitează la rolul său în seria de *coenzime B_{12}*; de asemenea au mai fost izolate mai multe *vitamine B_{12}* (*a*, *b*, *c*, *d*), cu structuri asemănătoare.

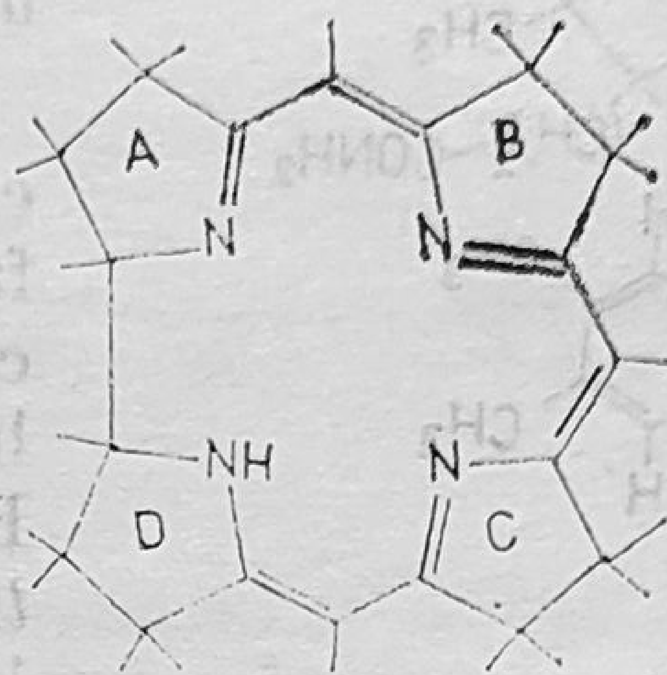


Figura 14.10. — Corina.

Coenzima B_{12} este un compus organo-metalic, avînd o legătură Co—C la C5 al 5′-deoxiadenozinei. Acest derivat al vitaminei B_{12} este corinoidul principal existent în ficatul uman și al unor animale. Prin rolul coenzimei B_{12} în reacțiile enzimatice, s-a evidențiat efectul terapeutic al *vitaminei B_{12}* în tratarea anemiei pernicioase și a altor tulburări metabolice. Coenzima B_{12} este singurul compus organo-metalic care apare în natură.

Structura moleculară și nomenclatura. Caracteristica structurală principală a acestor derivați este prezența ionului de Co(III) hexacoordinat ; ionul de cobalt se află aproximativ în planul celor 4 atomi de azot ai ligandului *corină* (fig. 14.10). Compușii care conțin acest ligand se numesc *corinoide*. Macrociclul monoanionic poate fi considerat un tetrapirol redus, asemănător *uroporfirinei III*. O diferență esențială față de porfirine este legătura directă între ciclurile *A* și *D*. Conjugarea se extinde prin urmare numai pe 13 atomi și conține 14 electroni π. Atomii de carbon de la periferia moleculei sînt saturați și au 7 grupări amidă ca substituenți. În figura 14.11 se prezintă structura moleculară a compușilor B_{12}, care în funcție de natura radicalului *R* sînt denumiți astfel :

R = CN	vitamina B_{12} (cianocobalamina)
R = H_2O	vitamina B_{12a} (acvacobalamina)
R = OH	vitamina B_{12b} (hidroxicobalamina)
R = 5′-deoxiadenozil	coenzima B_{12}

Prezența anionului CN^- în vitamina B_{12} este o consecință a procedeului de izolare din surse naturale. Molecula este neutră, sarcina +3 a cobaltului fiind compensată de sarcinile negative ale CN^-, anionului fosfat și ciclului corină. Lanțul lateral, ce conține gruparea amidă conferă vitaminei solubilitatea în solvenți protici și aprotici dipolari și se află în moleculă de aceeași parte cu gruparea 5,6-dimetilbenzimidazol.

Vitamina B_{12} se prezintă sub formă de cristale roșii, birefringente, cu apă de cristalizare. Este solubilă în apă, alcooli inferiori și fenol. Soluțiile sînt stabile la temperatura camerei, la un pH cuprins între 4 și 7.

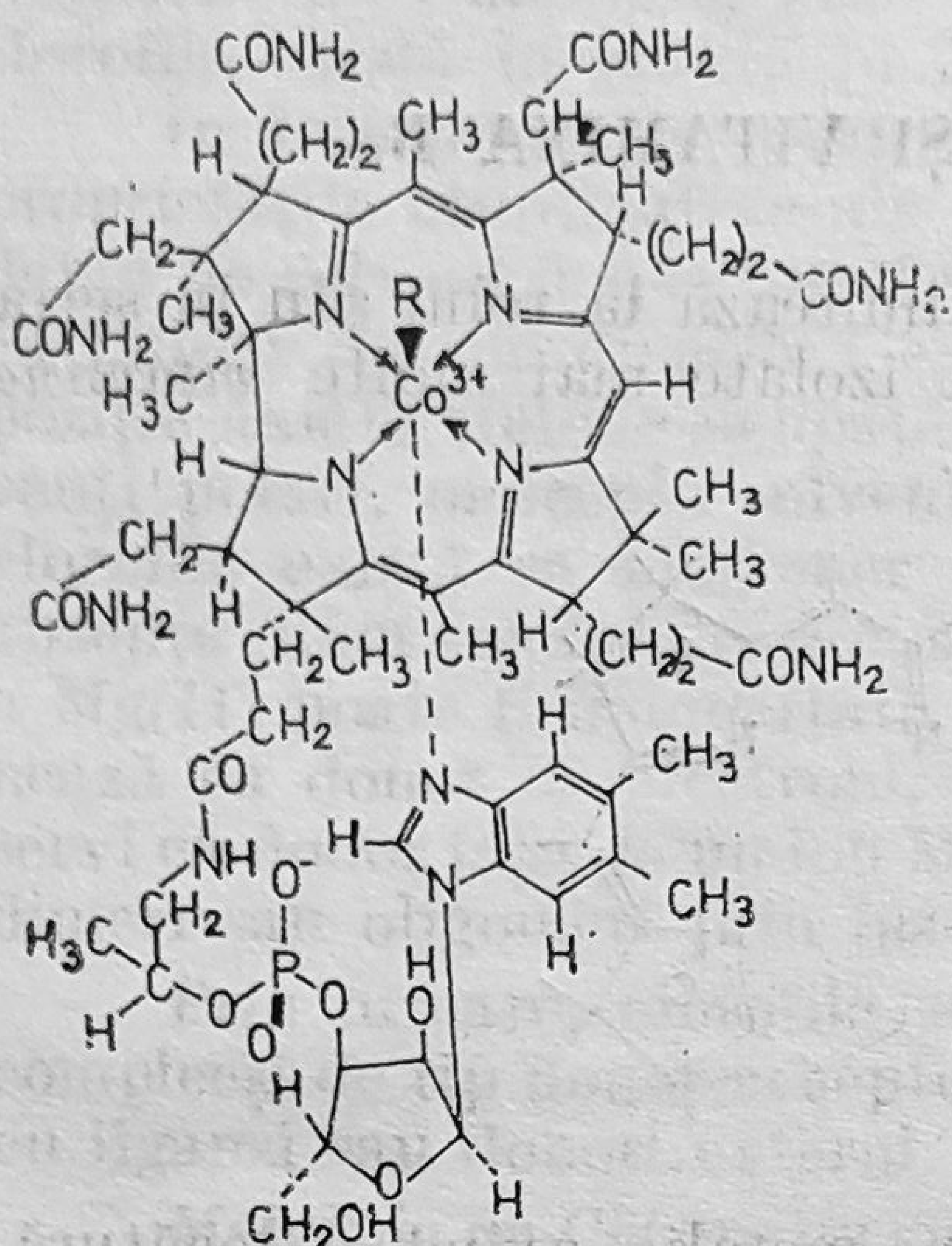


Figura 14.11. — Structura moleculară a compușilor B_{12}.

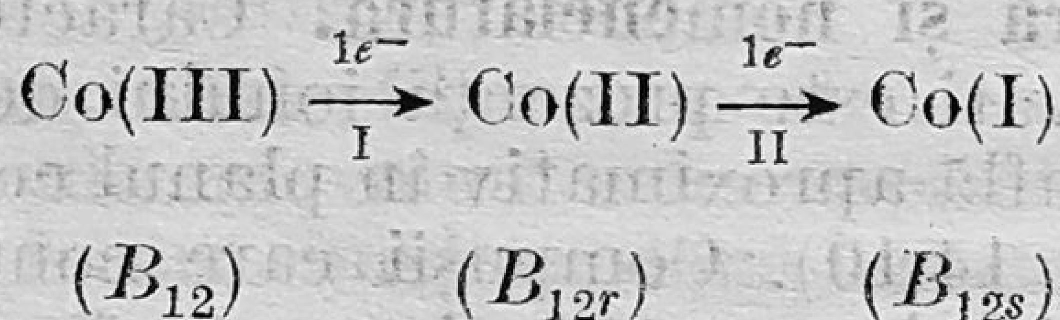
Caracteristici chimice generale. Atît vitamina cît și coenzima B_{12} sînt combinații complexe ale Co(III) d^6 octaedrice, tip spin minim, diamagnetice.

O caracteristică importantă a corinoidelor de Co(III) este *reacția de dezlocuire a ligandului R.*

Apa coordinată în acvacobalamină este înlocuită cu ușurință de alți liganzi, fapt care distinge această combinație complexă a Co(III) de multe alte combinații complexe ale acestui ion metalic. Eliminarea apei se datorește *efectului trans* puternic al ligandului 5,6-dimetil-benzimidazol.

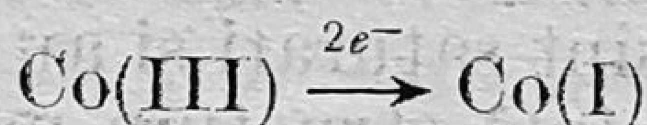
Ionul de Co(III) în vitamina B_{12} poate fi descris ca un ion de clasă *b*, datorită ligandului CN^-, care transferă sarcină ionului metalic.

O altă reacție caracteristică pentru corinoidele de Co(III) care le distinge de compușii model ai acestui ion metalic este *reacția de reducere*. La corinoide, reacția de reducere decurge în două etape monoelectronice:



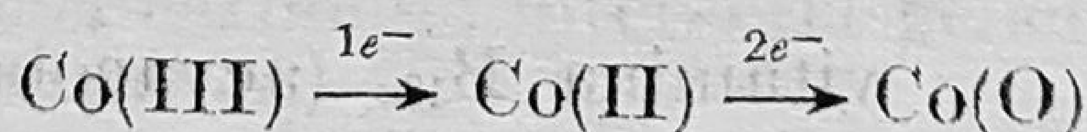
$$\underset{(B_{12})}{\mathrm{Co(III)}} \xrightarrow[\mathrm{I}]{1e^-} \underset{(B_{12r})}{\mathrm{Co(II)}} \xrightarrow[\mathrm{II}]{1e^-} \underset{(B_{12s})}{\mathrm{Co(I)}}$$

folosindu-se pentru reducere în etapa I-a $SnCl_2$, Zn + CH_3COOH și în etapa a II-a, $NaBH_4$; reacția poate avea loc și într-o singură etapă dielectronică:



$$\mathrm{Co(III)} \xrightarrow{2e^-} \mathrm{Co(I)}$$

La compușii model ai Co(III) de tip amină, reacția are loc în două etape produsul final fiind Co(O):



$$\mathrm{Co(III)} \xrightarrow{1e^-} \mathrm{Co(II)} \xrightarrow{2e^-} \mathrm{Co(O)}$$

Prin această reacție de reducere la Co(II) sau Co(I), cobalt-coenzimele își exercită activitatea biologică. Specia de Co(II) d^7, B_{12r} conține ionul metalic în starea de spin minim și este paramagnetică, iar specia de Co(I) d^8, B_{12s} este diamagnetică cu stereochimie plan-pătrată cu legături π la liganzii axiali. Specia B_{12s} reduce O_2, iar la un pH < 8, apa.

Compatibilitatea sistemului B_{12} cu îndeplinirea funcțiilor sale a fost atribuită următoarelor caracteristici:

— stereochimia ionului de Co(III) poate permite absența sau slaba legare a celui de al șaselea ligand (R);

— starea electronică permite ca reacțiile de adiție oxidativă și eliminare reductivă să decurgă fără energii de activare mari;

— ciclul corină este flexibil și poate lua un număr de conformații pentru a se potrivi înconjurării ionului metalic.

Este interesant de notat că deși au fost sintetizați analogi de tip porfirină ai seriei B_{12}, ei nu pot fi reduși la Co(II) în mediu apos (biologic). De aceea corina a fost aleasă în locul porfirinei în evoluția biologică a complecșilor de cobalt din seria B_{12}.

Vitamina B_{12} este singura vitamină care conține ion metalic; se pare că este sintetizată exclusiv de bacterii și nu de plantele superioare, animale sau om.

BIBLIOGRAFIE CONSULTATIVĂ

1. N. AKHMETOV, ,,Inorganic Chemistry", Mir. Publ., Moscow, 1987.
2. A. K. BARNARD, ,,Theoretical Basis of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill, New York, London, Toronto, 1965.
3. I. B. BERSUKER, ,,Elektronnoe stroenie i svoistva koordinaţionîh soedinenii", Himiia, Leningrad, 1986.
4. M. BREZEANU, P. SPACU, ,,Chimia combinaţiilor complexe", Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
5. M. BREZEANU, L. PATRON, M. ANDRUH, ,,Combinaţii complexe polinucleare şi aplicaţiile lor", Editura Academiei R. S. România, Bucureşti, 1986.
6. K. BURGER, ,,Organic Reagents in Metal Analysis", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973
7. F. A. COTTON, R. A. WALTON, ,,Multiple Bonds Between Metal Atoms", J. Wiley and Sons, New York, 1982.
8. F. A. COTTON, G. WILKINSON, ,,Advanced Inorganic Chemistry" Interscience Publ., New York, London, Sydney, 1966.
9. F. A. COTTON, ,,Applications de la theorie de groups à la Chimie", Dunod, Paris, 1968.
10. M. C. DAY, J. SELBIN, ,,Theoretical Inorganic Chemistry", Reinhold Book Corp., New York, Amsterdam, London, 1969.
11. G. B. EICHHORN, ,,Inorganic Biochemistry", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1975.
12. C. GHEORGHIU, ,,Aspecte noi în sinteza anorganică", Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
13. I. GRECU, M. NEAMŢU, L. ENESCU, ,,Implicaţii biologice şi medicale ale chimiei anorganice", Editura Junimea, Iaşi, 1982.
14. I. HAIDUC, ,,Chimia compuşilor metal-organici", Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1974.
15. J. E. HUHEEY, ,,Inorganic Chemistry", Harper and Row Publ., Hagerstown, San Francisco, London, 1978.
16. A. JULG, ,,Chimie cuantică", Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1971.
17. M. KARAPETIANTZ, S. DRAKIN, ,,Constitution de la matière", Mir Publ., Moscow, 1980.
18. S. F. A. KETTLE, ,,Coordination Compounds", Nelson, London, 1969.
19. C. Gh. MACAROVICI, D. MACAROVICI, ,,Chimia oxizilor dubli şi utilizările lor", Editura Academiei R. S. România, Bucureşti, 1975.
20. Gh. MARCU, ,,Chimia metalelor", Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1979.
21. L. I. MARTYNENKO, V. I. SPITSYN, ,,Methodological Aspects of the Course in Inorganic Chemistry", Mir Publ., Moscow, 1986.
22. J. N. MURRELL, S. F. A. KETTLE, J. M. TEDDES, ,,The Chemical Bond", J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978.
23. C. D. NENIŢESCU, ,,Chimie generală", Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.

24. L. NIKOLAIEV, „Chimie moderne", Mir Publ., Moscow, 1974.
25. C. S. G. PHILLIPS, R. J. P. WILLIAMS, „Inorganic Chemistry", Oxford Univ. Press., 1965.
26. K. F. PURCELL, J. C. KOTZ, „Inorganic Chemistry", Saunders Comp., Philadelphia, London, Toronto, 1977.
27. L. ROMAN, O. BÂRZU, „Implicaţii biomedicale ale combinaţiilor complexe", Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
28. P. SPACU, M. STAN, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU, „Trratat de chimie anorganică", vol. III, Editura Tehnică, Bucureşti, 1978.
29. M. STRĂJESCU, F. TEODOR, „Elemente de chimie bioanorganică", Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
30. A. F. WELLS, „Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1962.
31. A. F. WILLIAMS, „A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
32. G. NICKLESS, „Inorganic Sulphur Chemistry", New York, 1968.

MARIA BREZEANU, ELENA CRISTUREAN, ARIANA ANTONIU, DANA MARINESCU, MARIUS ANDRUH, **Chimia metalelor** (Metal Chemistry), București, Editura Academiei Române, 1990, 408 p.

ABSTRACT

Inorganic Chemistry continues to develop and diversify. Therefore, for any textbook dealing with it is a hard task to select and present the most important topics. The book presents in a modern form the basic principles of the chemistry of metals, attempting to discuss those factors which are important in determining their physico-chemical behaviour. Our intention was not to give a deep insight into the descriptive chemistry of metals, but to select the most significant features of the modern inorganic chemistry, with special emphasis on the metals.

The first three chapters of the book deal with general aspects regarding the metals: physical and chemical properties, according to their electronic structure; band theory; preparation and refining of metals. The 4th chapter is devoted to another general topic, namely the concept of hardness and softness, useful for understanding the reactivity of metals and of their compounds.

Chapters 5 to 11 are concerned with some classes of inorganic compounds (metallic hydrides and halides, simple metallic oxides, mixed oxides, sulphides, hydroxides, other compounds of metals with non-metals as well as salts of oxy-acids, namely nitrates, sulphates, carbonates, bi- and trinuclear carboxylates).

The 12th Chapter deals with the chemistry and structure of the coordination compounds: chemical bonding in complexes, theoretical basis of the inorganic stereochemistry, absorption spectra, and colour of the inorganic compounds, magnetic properties, basic principles of the reactivity of the coordination compounds. The theoretical approach to the structure and reactivity of the complex compounds is essentially qualitative, intenting to provide a basis for the subject as a whole.

The organo-metallic compounds are presented in Chapter 13, which examines some classes in greater detail.

The final chapter is devoted to some modern aspects of the inorganic biochemistry: many enzymes depend upon a metal ion for their reactivity, metal-containing compounds being important also in some biological processes.

Each chapter is concluded with selftesting exercices and problems. An adequate graphical representation is adopted in order to facilitate the assimilation of the material.

The book is useful as a basic text on inorganic chemistry for students as well as for teaching staff in general and inorganic chemistry. It may be also a useful guide for research chemists.

